Die Oxydation und Reduktion von Brucin- und Strychninsulfonsäuren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Alfred Dornow
aus Dahme (Mark)

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1934
Tag der Promotion: 27. Juli 1934

Jena 1934

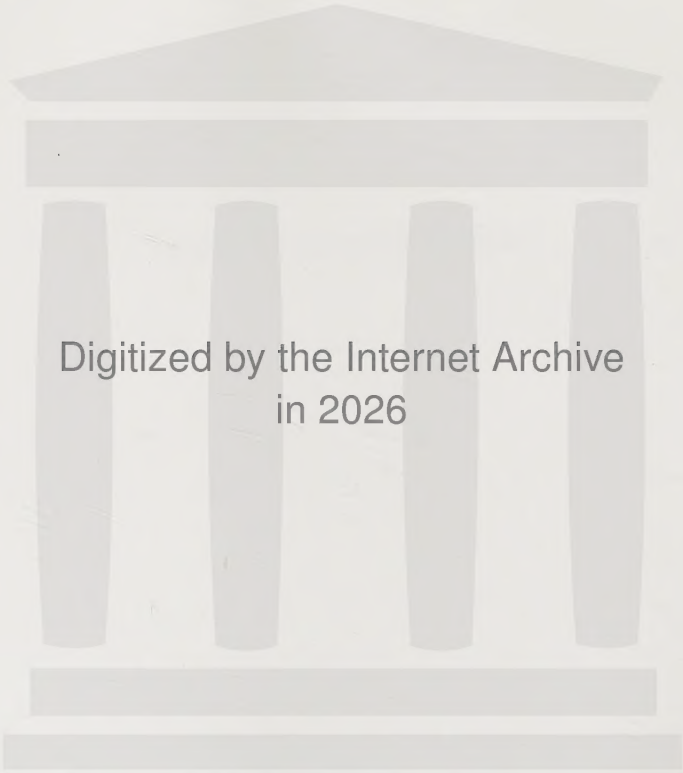
Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

469

Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. W. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

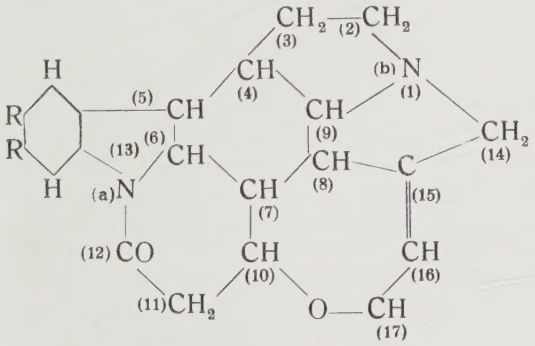
Meiner lieben Mutter!


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0073

Wie bei anderen Naturstoffen, so hat man auch beim Strychnin und Brucin durch Oxydationen und Reduktionen Produkte erhalten, die für die Konstitutionsaufklärung des Gesamtmoleküls entscheidende Bedeutung erlangten. Doch zeigten sich bei diesen Versuchen außerordentliche Schwierigkeiten, da diese Pflanzenbasen ein äußerst kompliziertes und dabei festgefügtes System aus sieben aromatischen und hydroaromatischen, heterocyclischen und carbocyclischen Ringen bilden und die entstehenden Oxydationsprodukte gegen die anzuwendenden durchgreifenden Agenzien zu empfindlich sind; auch können bei diesen Prozessen Umlagerungen eintreten, die dann gleichfalls den Einblick in das Gesamtmolekül erschweren.

Trotzdem ist es H. Leuchs hauptsächlich auf Grund seiner Forschungsergebnisse möglich gewesen, diesen beiden Alkaloiden Strukturformeln [1]) zu geben, die dem heute vorliegenden umfangreichen Tatsachenmaterial gerecht werden:



Strychnin R=H
Brucin R=OCH_3

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit der Oxydation und Reduktion der Brucin- und Strychninsulfonsäuren*).

*) Daß auch arom. Sulfons. auf direktem Wege mit konz. H_2SO_4 darstellbar sind, erscheint H. Leuchs (B. 41, 4394 [1908]) äußerst zweifelhaft, weil hierbei das komplizierte Molekül ganz sicher auch in anderer Weise angegriffen würde. Man kann daher die anderweitig in der Literatur als Brucin- bzw. Strychninsulfonsäuren beschriebenen Substanzen kaum als solche bezeichnen: C. Stöhr, B. 18, 3429 (1885); F. Löbisch u. P. Schoop, Monatshefte f. Chem., 6, 857 (1885); Guareschi, Gazetta Chim. Ital., 17, 109.

1) B. 65, 1232 (1932).

Ihre Darstellung erfolgte nach einem von H. Leuchs [2]) entdeckten Verfahren. Es besteht in der Einwirkung von schwefliger Säure auf diese Alkaloide bei Gegenwart von Braunstein und liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Isomeren, aus dem beim Brucin vier Stoffe $C_{23}H_{25}O_4N_2 \cdot SO_3H$ (I—IV), beim Strychnin drei Säuren $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot SO_3H$ (I—III) und ein Hydrat (IV) isoliert werden. Die Entstehung der Sulfonsäuren erklärte H. Leuchs [3]) in Analogie zur Reaktion zwischen SO_2 und MnO_2 in Wasser, bei der neben Sulfat gleichzeitig Dithionat gebildet wird, indem aus zwei Molekülen der schwefligen Säure in der unsymmetrischen Form die beiden direkt am Schwefelatom haftenden Wasserstoffatome wegoxydiert werden. Der entsprechende Vorgang findet also zwischen einem Molekül schwefliger Säure und leicht oxydierbaren Wasserstoffatomen der Alkaloide unter Bildung von Sulfonsäuren statt. Die Reaktion wurde nach dem Schema:

$$R'-CH_2-CH_2-R''+H_2SO_3+O \longrightarrow \begin{matrix} R'-CH_2-CH-R''SO_3H \\ \text{und} \longrightarrow HO_3SR'-CH-CH_2-R'' \end{matrix} \Big\} + H_2O$$

oder durch Oxydation einer ähnlichen Gruppierung eines partiell hydrierten Ringes erklärt, so daß je zwei stereo- und strukturisomere Formen entstehen können. Die Annahme, daß Isomere im Verhältnis optischer Antipoden stehen, verbot sich durch die Voraussetzung, daß schon mindestens ein Rest optisch aktiv ist.

Eine Substitution des damals bereits festgestellten Benzolkernes [4]) war sehr unwahrscheinlich [5]). Dies ging schon daraus hervor, daß in solchem Falle nicht vier isomere Sulfonsäuren aus Brucin entstehen können, da nur zwei aromatische H-Atome vorhanden sind, und daß außerdem die Sulfonsäuren, genau wie die Alkaloide selbst, aromatische Substituenten aufnehmen können, die Sulfonsäuren aus Brucin eine Nitrogruppe [6]), die aus Strychnin ebenfalls eine oder sogar zwei, dazu noch Brom oder Brom allein oder zwei Chloratome [7]). Auch reagieren Brom und Nitrostrychnin mit Braunstein und schwefliger Säure unter Bildung von Sulfonsäuregemischen. Zu Unrecht wird daher die Entstehung dieser

2) H. Leuchs u. W. Schneider, B. 41, 4393 (1908); B. 42, 2681 (1909); H. Leuchs u. W. Geiger, B. 42, 3067 (1909); B. 44, 3049 (1911); H. Leuchs u. I. Wutke, B. 45, 3686 (1912).

3) B. 41, 4393 (1908).

4) J. Tafel, A. 264, 43 (1892); 268, 230 (1892); 301, 286 (1898).

5) H. Leuchs u. P. Boll, B. 43, 2361 (1910).

6) B. 55, 1245 (1922); B. 56, 502 (1932).

7) B. 43, 2362 (1910).

Sulfonsäuren als einer der Gründe für das Vorhandensein des Benzolringes angeführt [8]).

Einen weiteren Grund gegen die Annahme, daß hier Benzolsulfonsäuren vorliegen, mußte der Abbau des aromatischen Kernes ergeben, zu welchem Zweck die Sulfonsäuren in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert wurden.

H. Leuchs und G. Schlempp [9]) haben in dieser Hinsicht die Säuren I der beiden Alkaloide untersucht, während es meine Aufgabe war, die Brucinsulfonsäuren II, III, IV und die Sulfonsäure II des Strychnins zu bearbeiten.

Die Brucinsulfonsäure I lieferte bei der Chromsäureoxydation zwei Säuren: $C_{17}H_{20}O_8N_2S$ I, 2, 3-Dioxonucin-sulfonsäurehydrat [10]) und $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ I, Carboxynucin-sulfonsäure I.

Die C_{17}-Sulfonsäure I ließ sich als Keton durch die Darstellung eines Semicarbazons und Hydrierung mit Natriumamalgam zur Alkoholsäure R-CH(OH) · COOH kennzeichnen, deren weitere katalytische Hydrierung nach Aufnahme von wenig Wasserstoff zum Stehen kam. Die katalytische Hydrierung verlief nicht glatt, dagegen ließ sich die Sulfonsäure I des Carboxynucins gut hydrieren und nahm 4-H-Äquivalente auf.

Der Benzolkern der Brucinsulfonsäure II konnte gleichfalls ohne Entfernung der Sulfogruppe aboxydiert werden. Man isolierte mit weniger Chromsäure (25,4 Äquivalente) einen Stoff $C_{19}H_{22}O_9N_2S$ neben der Sulfonsäure des Carboxyaponucins. Mit mehr Oxydationsmittel (34 Äquivalente CrO_3) entstand nur die C_{16}-Sulfonsäure II, die auch hier nicht von einer C_{17}-Sulfonsäure II begleitet war.

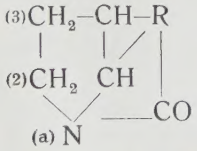
Der Verlauf der Chromsäureoxydation ist in Analogie zur Oxydation des Brucins [11]) und Brucidins [12]) folgendermaßen zu formulieren:

---

8) R. Robinson, Journ. chem. Soc., London 1910, 305.; Bacterian Lecture, Proceed. Roy. Soc. 130, 437 (1931).

9) H. Leuchs u. G. Schlempp, B. 65, 1121 (1932).

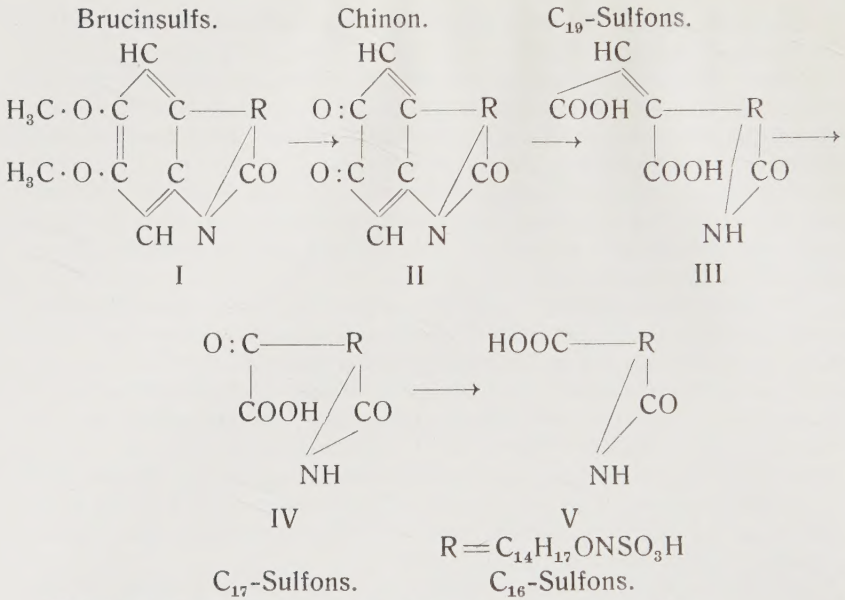
10) Bezeichnungen vgl. B. 63, 2215 (1930).



In Nucin und Nucidin sind die vier an 2 und 3 verketteten aromatischen C-Atome entfernt, beim Nucidin tritt an die Stelle von CO CH_2. Aponucin und Aponucidin (CH_2 anstatt CO) sind die Körper, in denen sämtliche 6 aromatischen C-Atome entfernt sind.

11) A. Hanssen, B. 17, 2849 (1884); B. 18, 777 (1885); J. Tafel, A. 301, 297 (1898); A. 304, 36 (1899); H. Wieland u. W. Münster, A. 469, 216 (1929); H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 455 (1931).

12) H. Leuchs u. H. Schulte-Overberg, B. 64, 1007 (1931).

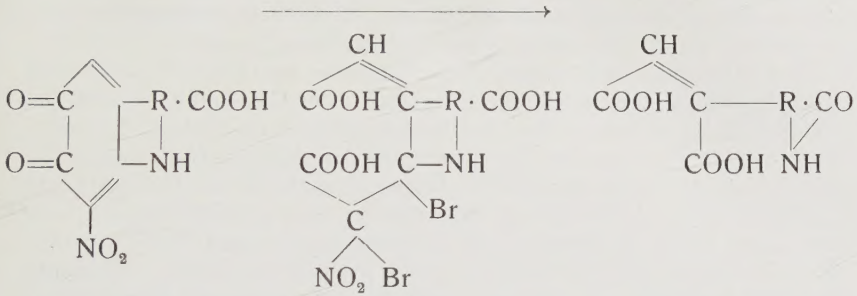


Dabei sind II—IV als Zwischenstufen zu betrachten.

Das rote o-Chinon der Sulfonsäure I konnte bei der Oxydation der Brucinsulfonsäure I mit Chromsäure erhalten werden. Auch wurde durch die Oxydationswirkung von verdünnter Salpetersäure in der Kälte aus Brucinsulfonsäure I das Chinon[13]) dargestellt. Unter gleichen Bedingungen entstanden bei den anderen drei Brucinsulfonsäuren nur rote Lösungen eines solchen; denn das Vorhandensein des Chinons ergab sich aus der stärkeren Einwirkung von Salpetersäure durch nachträgliches Erhitzen, wobei die rote Lösung aus Säure II, III und IV orangefarbenes Nitrochinonhydrat[14]), $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$, lieferte. Das Nitrochinonhydrat aus Säure I, das aus dem isolierbaren roten Chinon I rein darstellbar ist, gab nun mit Brom einen kristallisierten Körper $C_{21}H_{23}O_{11}N_3SBr_2$, der bei der Hydrolyse eine Sulfonsäure $C_{19}H_{22}O_9N_2S$ lieferte. Sie ist isomer zu der bei der Chromsäureoxydation der Brucinsulfonsäure II gewonnenen C_{19}-Säure. Schon die Isolierung der C_{19}-Sulfonsäure I stützte aufs neue die Annahme, daß es sich bei dieser Sulforierung nicht um eine aromatische Substitution handele.

13) H. Leuchs u. K. Fricker, B. 45, 1244 (1922).
14) H. Leuchs u. H. Zander, B. 56, 503 (1923).

Den C_{19}-Sulfonsäuren entspricht die zuerst von Hanssen [15]) und in bedeutend besserer Ausbeute von H. Leuchs [16]) aus Kakothelin, dem Nitrochinonhydrat und Brom und später auch von H. Leuchs [17]) durch direkte Oxydation des Brucins mit Chromsäure erhaltene Hanssen-C_{19}-Säure: $C_{19}H_{22}O_6N_2$, nur daß die ersteren die Sulfogruppe an Stelle eines H-Atoms enthalten. Die Entstehung der Hanssen-C_{19}-Säure aus dem Kakothelin und zugleich deren Struktur erklärte H. Leuchs durch folgende Formeln [20]):



Kakothelin Hanssen-C_{19}-Säure

Die Hanssensäure und ihre Sulfonsäuren sind auch zu vergleichen mit C_{19}-Körpern, die bei der Chromsäureoxydation des Brucidins [21]) und des Dihydrobrucidins [22]) erhalten wurden. Dies sind Basen, in denen nach J. Tafel [23]) die Gruppe N-CO elektrolytisch zu N-CH_2 reduziert ist. Das so basisch gewordene N-Atom hat bei diesen C_{19}-Abbaukörpern Laktambildung mit einem Carboxyl bewirkt. Bei Dihydrobrucidin und seinen Abbaubasen ist außerdem die CC-Doppelbindung durch katalytische Hydrierung gesättigt. Die beiden bei der Oxydation des Brucidins erhaltenen isomeren Körper: $C_{19}H_{22}O_4N_2$ ließen sich mit Natriumamalgam [24]) reduzieren und in die gleiche Aminosäure $C_{19}H_{24}O_4N_2$ überführen, die katalytisch hydriert dasselbe Produkt $C_{19}H_{26}O_4N_2$ lieferte wie die Hydrierung der beiden bei der CrO_3-Oxydation des Dihydrobrucidins isolierten

15) A. Hanssen, B. 55, 2403 (1922); Scagliarini, R. A. 519, 504 (1910).
16) H. Leuchs, B. 55, 2403 (1922); H. Leuchs u. C. Taube, B. 57, 1092 (1924).
17) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 1047 (1931).
20) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63, 455 (1930).
21) H. Leuchs u. H. Schulte-Overberg, B. 64, 1007 (1931).
22) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 1311 (1931).
23) J. Tafel, A. 301 (1898).
24) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 64, 2539 (1931).

isomeren Aminosäuren $C_{19}H_{24}O_4N_2$. Damit war bewiesen, daß die Ursache der Isomerie dieser C_{19}-Abbaukörper in der der Carboxylgruppe benachbarten C:C-Bindung liegt.

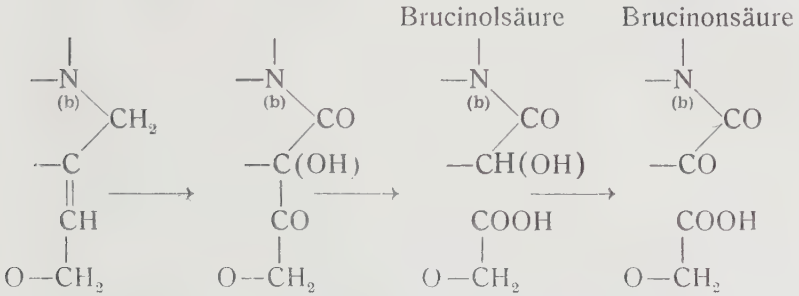
Bei der Hanssen-C_{19}-Säure war diese Doppelbindung [25]) gleichfalls mit Natriumamalgam reduzierbar, jedoch das Auftreten von Isomeren bei der Oxydation des Kakothelins mit Brom nicht beobachtet worden. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Isomerie der beiden gewonnenen C_{19}-Sulfonsäuren I und II nicht durch diese Doppelbindung bedingt ist, sondern ebenso wie bei den Sulfonsäuren der beiden Alkaloide selbst und deren anderen Oxydationsprodukten, durch die Stellung der Sulfonsäuregruppen.

Den Zusammenhang dieser Hanssensäure, also eines C_{19}-Körpers mit der nächstfolgenden Oxydationsstufe, der C_{17}-Reihe, konnte zuerst H. Leuchs beweisen: Bei der Bromoxydation des Kakothelins entstand neben der Hanssen-C_{19}-Säure das Alkaloid $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ [26]), das 2-Oxy-2, 3-dibromnucin [27]). Dieses konnte durch Hydrolyse in $C_{17}H_{22}O_5N_2$ [28]), 2-Oxo-3-oxy-nucinhydrat, übergeführt werden, aus dem dann durch Oxydation mit Chromsäure die auch bei dem oxydativen Abbau des Brucins [29]) mit demselben Mittel erhaltene Wielandsäure, das 2, 3-Dioxonucindihydrat, entstand. Dieser Prozeß konnte auch umgekehrt werden. Durch die Einwirkung von Natriumamalgam nahm die Wielandsäure zwei H-Atome auf, spaltete ein Mol Wasser ab und bildete den Körper $C_{17}H_{22}O_5N_2$ [30]), das 2-Oxo-3-oxy-nucinhydrat, zurück. Durch darauffolgende Wirkung von Brom [31]) entstand daraus unter gleichzeitiger Zerstörung der CC-Doppelbindung $C_{17}H_{20}O_7N_2HBr$, das durch Aufnahme von zwei O-Atomen und Laktamierung entstanden sein dürfte. Dieses Produkt ergab ein Disemicarbazon, dessen Bildungsmöglichkeit durch das Auftreten einer Aldehydgruppe erklärt wurde. Durch HgO wurde das Salz weiter zu $C_{17}H_{20}O_8N_2$ oxydiert. Die beiden Oxydationen verliefen primär nach dem Schema [32]):

$$:C{=}C: \longrightarrow :CO \mid \underset{|}{HCO} \longrightarrow :CO \mid HOOC{-}$$

25) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 55, 2412 (1922); H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63, 1048 (1930).
26) B. 55, 2412 (1922).
27) B. 64, 455 (1931).
28) B. 62, 2303 (1929).
29) A. 469, 216 (1929).
30) B. 64, 455 (1931).
31) B. 62, 1934 (1929).
32) B. 63, 1053 (1930).

Das Produkt $C_{17}H_{20}O_8N_2$ konnte von H. Leuchs nun auch durch aufeinanderfolgende Oxydation der Hanssen-C_{19}-Säure mit Br, HgO und $KMnO_4$ über die Säuren $C_{19}H_{22}O_8N_2$ und $C_{19}H_{22}O_9N_2$ unter Abspaltung von Oxalsäure gewonnen werden, also in umgekehrter Reihenfolge [33]), denn hier wurde zunächst die auch in der C_{19}-Säure vorhandene durch CrO_3 nicht oxydierbare C:C-Bindung angegriffen. Die nachfolgende Einwirkung von $KMnO_4$ diente dann der Entfernung der zwei ursprünglich aromatischen C-Atome und war somit nicht zu vergleichen mit der bei der Herstellung von Brucinonsäure [34]) nach H. Leuchs, bei der folgende Reaktionen auftreten:



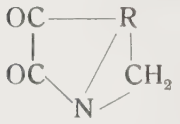
Mit Chromsäure ließ sich dann die Hanssen-C_{19}-Säure auch direkt in die Wielandsäure überführen [35]). Da diese C_{17}-Säure durch das gleiche Mittel aus Brucin erhalten worden war [36]), beweist dies, daß die Hanssen-C_{19}-Säure wie auch ihre Sulfonsäuren als Stufen zwischen Alkaloid und C_{17}-Körper bzw. zwischen den Brucinsulfonsäuren und deren C_{17}-Abbaukörpern bei der Oxydation anzusehen sind. Der Wielandsäure entspricht die von H. Leuchs und G. Schlempp beschriebene C_{17}-Sulfonsäure I [37]). Sie unterscheidet sich von der Wielandsäure außer durch ihre Sulfogruppe auch durch den Laktamring (a)NH-CO; jedoch erfolgt Monoanhydrierung unter Bildung des Laktamringes auch bei den Derivaten der Wielandsäure: dem Bromhydrat des Semicarbazons, dem Bromoxydationsprodukt, dem Dihydroderivat und dem Oxim, wäh-

33) B. 41, 1711 (1908).
34) B. 65, 218 (1932).
35) F. Cortese, A. 476, 284 (1929), gab der Wielandsäure eine falsche Struktur, die schon wegen der Säurebeständigkeit unwahrscheinlich war.
36) H. Wieland u. W. Münster, A. 469, 216 (1929).
37) H. Leuchs u. G. Schlempp, B. 65, 1121 (1932).

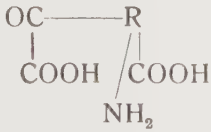
rend sie selbst diese Umwandlung, wie H. Wieland und W. Münster feststellten, bei 180° erfährt. Sie soll dann mit einem Mol Wasser unter Erwärmen nicht den Ausgangsstoff zurückbilden, sondern eine isomere Säure liefern. Die Struktur der Wielandsäure und in Analogie die der C_{17}-Sulfonsäure ergaben sich nicht nur durch den Nachweis ihrer Funktionen als Ketocarbonsäure [38]) mit einer ungesättigten CC-Bindung und dem basischen N-Atom und durch ihren Zusammenhang mit der nächstfolgenden Oxydationsstufe, sondern auch wieder aus dem Vergleich mit dem ihnen ähnlichen basischen Körper $C_{17}H_{20}O_3N_2$, dem 2, 3-Dioxonucidin [40]), der bei der CrO_3-Oxydation des Brucidins [39]) neben den Körpern $C_{19}H_{22}O_4N_2$ als Zwischenprodukten erhalten wurde.

Um diese Ähnlichkeit zu veranschaulichen, seien die beiden C_{17}-Körper nebeneinandergestellt:

2, 3-Dioxonucidin



Wielandsäure



$R = C_{14}H_{18}ON$

Wie nutzbringend der Vergleich mit diesen basischen Körpern bei der Beweisführung der Strukturformeln dieser Abbauverbindungen tatsächlich war, soll an einem Beispiel gezeigt werden: Mit Natrium- oder Zinkamalgam entstand aus dem 2, 3-Dioxonucidin das 3-Oxy-2-oxo-derivat [41]), das ebenso wie die erste Base eine CC-Doppelbindung enthält. Bei der katalytischen Hydrierung wurden vier H-Atome aufgenommen. Die Ketogruppe wurde wie bei der Reduktion mit Natriumamalgam zur Alkoholgruppe reduziert und die Doppelbindung durch Hydrierung aufgehoben. Ein gleiches Verhalten ließ auch die Wielandsäure vermuten. H. Wieland und W. Münster [42]) hatten die katalytische Hydrierung durchgeführt und geglaubt, unter Anlagerung von H_2 das Dioxodihydronucinhydrat erhalten zu haben. Nach H. Leuchs und F. Kröhnke wurden dabei aber, wie nach dem Vorangehenden zu vermuten war, vier H-Atome aufgenommen und ein Körper $C_{17}H_{24}O_5N_2 \cdot 3\,H_2O$ ge-

38) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 1307 (1931).
39) H. Leuchs u. H. Schulte-Overberg, B. 64, 1007 (1931).
40) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 63, 1045 (1930).
41) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 64, 1307 (1931).
42) H. Wieland u. W. Münster, A. 480, 45 (1930).

bildet. Das mit Natriumamalgam aus der Wielandsäure gewonnene 3-Oxy-2-oxo-nucin-monohydrat ergab bei der katalytischen Hydrierung denselben Körper.

Daß nun die Wielandsäure eine Vorstufe der bei der CrO_3-Oxydation des Brucins gleichzeitig entstehenden Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$, des Carboxyaponucins ist, konnte H. Leuchs entgegen der Behauptung von H. Wieland [43]) dadurch beweisen [44]), daß er sie mit H_2O_2 in Barytlösung, ähnlich dem Zuckerabbau, unter Abspaltung von CO_2 in sehr glatter Reaktion in die C_{16}-Säure überführte. Damit bewies er gleichzeitig die α-Stellung des Carbonyls.

Danach gelang es auch, die Wielandsäure durch vorsichtige Behandlung mit Chromsäure zur Verbindung $C_{16}H_{20}O_4N_2$, Hanssen-C_{16}-Säure genannt, zu oxydieren. Sie trägt ihren Namen nach ihrem Entdecker, der sie bei der Oxydation [45]) des Brucins in schwach schwefelsaurer Lösung erhalten hat und sie auch aus Strychnin bei der entsprechenden Oxydation erhalten haben will [46]). Die Versuchsbedingungen seiner äußerst summarisch gehaltenen Angaben trafen H. Wieland und W. Münster [47]) wieder, die bei der Chromsäureoxydation des Brucins, wie schon erwähnt, gleichzeitig die C_{17}-Säure, Wielandsäure, erhielten.

Nach dem Abbauverfahren von H. Leuchs und F. Kröhnke konnte ebenso das Dioxonucidin zum Carboxyaponucidin [48]) oxydiert werden, das auch als letztes CrO_3-Oxydationsprodukt bei dem Abbau des Brucidins [49]) erhalten worden war. Die C_{17}-Sulfonsäure ließ sich gleichfalls mit Bariumperoxyd unter Abspaltung von CO_2 zur C_{16}-Sulfonsäure abbauen [50]).

Damit war die letzte Abbaustufe der Chromsäureoxydation erreicht, bei der von dem Benzolkern nur noch ein C-Atom als COOH-Gruppe übriggeblieben war. Der Zusammenhang der C_{19}-, C_{17}- und C_{16}-Reihe, in Analogie auch der der drei Sulfonsäuren dieser Oxydationsstufen war festgelegt und die Reaktionsfolge durch H. Leuchs bewiesen.

Die verglichenen Oxydationen seien noch einmal zusammengestellt:

---

43) A. 469, 220 (1929).
44) B. 63, 1046 (1930).
45) A. Hanssen, B. 17, 2849 (1884); B. 18, 777 (1885).
46) A. Hanssen, B. 18, 1917 (1885).
47) A. 469, 216 (1929).
48) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 63, 2223 (1930).
49) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 64, 1108 (1931).
50) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 65, 1121 (1932).

Brucinsulfs. $C_{23}H_{26}O_7N_2S$ → Chinon → C_{19}— Sulfons. $C_{19}H_{22}O_9N_2S$ → C_{17}— Sulfons. $C_{17}H_{20}O_8N_2S$ → C_{16}— Sulfons. $C_{16}H_{20}O_7N_2S$

Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2$ → Chinon $C_{21}H_{20}O_6N_2$ → C_{19}— Hanssens. $C_{19}H_{22}O_6N_2$ → Wielands. $C_{17}H_{22}O_6N_2$ → C_{16}— Hanssens. $C_{16}H_{20}O_4N_2$

Brucidin $C_{23}H_{28}O_3N_2$ → (Chinon) → C_{19}— Amin.-Srn. $C_{19}H_{22}O_4N_2$ → Dioxonucidin $C_{17}H_{20}O_3N_2$ → Carboxyaponucidin: $C_{16}H_{22}O_3N_2$

Um nun die Beziehungen der Brucinsulfonsäuren zu denen des Strychnins zu klären und die Zusammengehörigkeit der Isomeren zu beweisen, wurden neben der Chromsäureoxydation der Brucin- auch die der Strychnin-sulfonsäuren durchgeführt. Dabei ging man in derselben Weise wie H. Leuchs [51]) vor, als von ihm zum ersten Male einwandfrei bewiesen wurde, daß sich Brucin durch zwei am Benzolkern stehende Methoxyle vom Strychnin unterscheidet. (Daß das Brucin $C_{23}H_{26}O_4N_2$ [52]) das Dimethoxylderivat des Strychnins $C_{21}H_{22}O_2N_2$ [53]) ist, wurde schon lange wegen der Differenz $C_2H_4O_2$ der beiden Formeln dieser chemisch ähnlichen Substanzen vermutet, und außerdem waren diese beiden Gruppen durch die Zeisel-methode auch quantitativ nachgewiesen.) H. Leuchs und F. Kröhnke [51]) oxydierten Mono- und Diamino-strychnin in schwach schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure und kamen auf diese Weise in recht befriedigender Ausbeute zur Säure $C_{17}H_{22}O_4N_2$, die kurz vorher auch bei der Oxydation des Brucins von H. Wieland und W. Münster erhalten worden war. Die Oxydation des Strychnins [54]) selbst lieferte nur sehr schlechte Resultate, aber die gleiche Säure.

Beim Abbau des Benzolkernes der Aminostrychninsulfonsäure I erhielt man in guter Ausbeute dieselben Säuren [55]), die auch die Oxydation der Brucinsulfonsäure I lieferte. Damit war die Ver-

51) H. Leuchs u. F. Kröhnke, B. 62, 2176 (1929).
52) Dollfus, A. 65, 220 (1848); Strecker, A. 91, 87 (1854); Shenstone, Journ. chem. Soc. Lond., 39, 456.
53) Nicholson u. Abel, A. 71, 79 (1849); Stöhr, Journ. f. p. Ch., 42, 399; M. 6, 989 (1886).
54) A. Cortese, A. 476, 280 (1929).
55) H. Leuchs u. G. Schlempp, B. 65, 1121 (1932).

wandtschaft der Strychninsulfonsäure I mit der Brucinsulfonsäure I nachgewiesen.

Die Oxydation der Monoaminostrychninsulfonsäure II mit Chromsäure gab ebenso die auch aus der Brucinsulfonsäure II erhaltene Sulfonsäure II des Carboxyaponucins. Somit schien auch die nahe Beziehung der mit II bezeichneten Säuren bewiesen.

Die Ausbeute an C_{16}-Sulfonsäure II bei der Oxydation der Aminostrychninsulfonsäure II war mit 23,5% höher als die aus Brucinsulfonsäure II, 14%, doch konnte auch hier mehr von dieser Abbausäure erhalten werden (20%), indem man sie in das Aminohydrochinonhydrat [56]) überführte und dann mit Chromsäure oxydierte.

Die Oxydation der Brucinsulfonsäure III lieferte dagegen trotz mehrfach geänderter Bedingungen hinsichtlich der Chromsäuremenge, Temperatur und Art der Isolierung keine kristallisierten Produkte. Auch der Umweg über das aus der Säure III gewonnene Aminohydrochinonhydrat ergab kein anderes Resultat.

Ebenso wurden nach H. Leuchs [57]) bei der direkten Oxydation der Strychninsulfonsäure III mit Chromsäure nur so wenig Kristalle erhalten, daß sie noch nicht untersucht werden konnten. Der sonst praktische Weg über das Nitro- und Aminoderivat war hier gleichfalls verschlossen, weil bei der Einwirkung von Salpetersäure selbst in Gegenwart von Harnstoff statt Nitrierung Oxydation erfolgte. Die Untersuchung dieser Reaktion hat H. Leuchs durchgeführt; dabei ist er zu dem sicheren Ergebnis gekommen, daß dieses Derivat auf Grund eines ganz anderen Verhaltens als die Isomeren I und II eine abweichende Struktur haben muß, und daß auf dem Wege über die Oxydation von Säure III ein genetischer Zusammenhang mit dem Strychninsulfonsäurehydrat IV hergestellt ist:

H. Leuchs isolierte nach dem Wegäthern der Salpetersäure 60 bis 66% farblose Kristalle (a) und aus dem Filtrat noch 25 bis 30% eines zweiten ebenfalls ungefärbten Stoffes (b). Die tafelförmigen Kristalle (a) entsprachen bei 95° und 15 mm getrocknet der Formel: $C_{21}H_{24}O_7N_2S$ (A) oder $C_{21}H_{22}O_6N_2S \cdot H_2O$ (B). Von 125° ab zersetzte sich die Substanz, so daß der Wassergehalt nicht sicher zu bestimmen war. Andere Proben, die durch Behandlung mit 12-n-HCl in Prismen kristallisiert waren, gaben jedoch bei 125° ohne Färbung ein Mol H_2O ab und hatten dann die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}O_6N_2S$. Die so getrocknete Substanz bildete darauf mit Wasser die Tafeln des ursprünglichen Stoffes mit der-

56) H. Leuchs u. H. Zander, B. 56, 502 (1923).

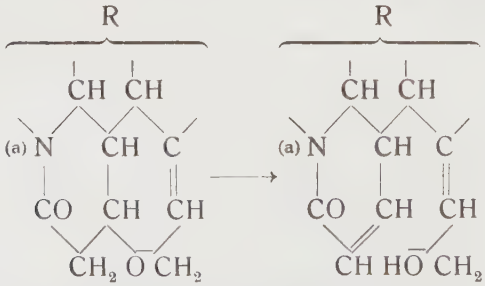
57) H. Leuchs, B. 66, 1159 (1933).

selben Formel und Drehung zurück. Entweder enthält also das Oxydationsprodukt ein Mol H_2O als Kristallwasser gebunden, oder aber die Verbindung besitzt eine Gruppe, die leicht Wasser verliert, etwa unter Bildung eines Amids oder Lactons, umgekehrt wird dann die getrocknete Substanz mit Wasser unter Spaltung einer solchen Gruppe leicht ein Mol $\cdot H_2O$ aufnehmen können.

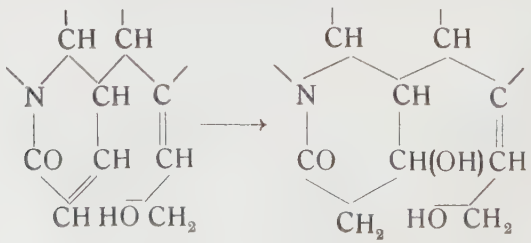
Für die Formel (B) spricht auch das Verhalten des Körpers beim Hydrieren. Hierbei wurden zwei H-Atome aufgenommen, doch war der isolierte Stoff nicht, wie anzunehmen war, an der CC-Doppelbindung des Strychnins hydriert. Er war identisch mit dem Strychninsulfonsäurehydrat IV. Da es bei der Herstellung der Sulfonsäuren mit MnO_2 und SO_2 kaum möglich ist, daß die C:C-Bindung gesättigt wird, kann man dieses auch bei der katalytischen Hydrierung der Strychninsulfonsäure III nicht annehmen.

Durch die Überführung von Strychninsulfonsäure III in das Hydrat IV war bewiesen, daß die SO_3H-Gruppe in beiden Säuren an demselben C-Atom sitzen muß, und daß die Sulfogruppe in beiden Stoffen auch sterisch gleich gebunden ist.

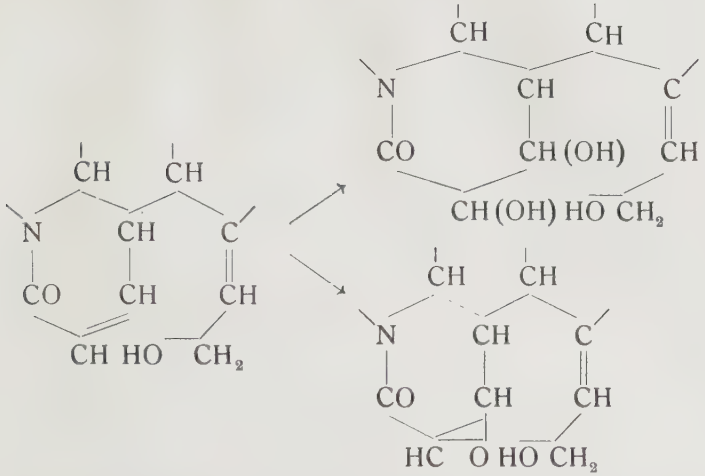
Für die Umsetzungen hat H. Leuchs folgende Erklärungen gegeben: Die Ätherbrücke des Alkaloids ist in der Strychninsulfonsäure III durch Isomerisierung nach dem Schema gespalten:



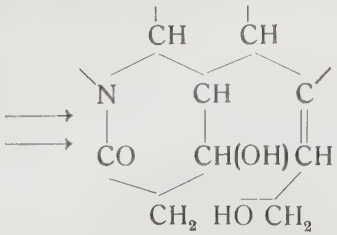
Das Hydrat IV entsteht durch Anlagerung von einem Mol H_2O an diese Doppelbindung der Strychninsulfonsäure III:



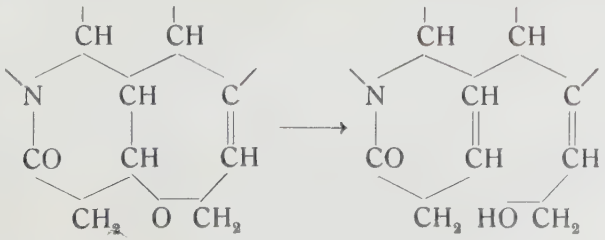
Die Oxydation der Strychninsulfonsäure III mit HNO_3 verläuft nach dem Schema:



Die katalytische Hydrierung des Oxydationsproduktes der Strychninsulfonsäure III führt zum Strychninsulfonsäurehydrat IV:



Nach H. Leuchs ist es auch möglich, daß die Spaltung der Ätherbrücke so erfolgt:



Diese Annahme ist begründet auf das Verhalten der Säure III gegen Natriumamalgam[58]): Sie ist trotz der oben angenommenen reaktionsfähigen Gruppe eines α, β-ungesättigten Amids dagegen passiv.

Die angeführten Reaktionen sind dann entsprechend zu formulieren:

Die Anlagerung von Wasser:

$$\begin{array}{rl} \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{C}: & \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \rightarrow \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH} & \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}: \end{array}$$

(Strychninsulfonsäurehydrat IV)

Die Oxydation der Strychninsulfonsäure III mit HNO_3:

$$\begin{array}{rl} \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{C}: & \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}: \\ \rightarrow \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{C(OH)} & \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}: \\ \rightarrow \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}-\text{C}: & \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}: \\ & \quad \diagdown\diagup \\ & \quad \text{O} \end{array}$$

Die katalytische Hydrierung des Oxydationsproduktes führt zu:

$$\rightarrow \text{aN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH} \quad | \quad \text{HO}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}:$$

Der Körper (b) mit der Formel $C_{21}H_{23}O_7N_2S$ ist, wie H. Leuchs vermutet, durch Anlagerung von HNO_2 an die zweite C:C-Bindung des Ausgangsproduktes entstanden.

Die Reaktion wird nach folgendem Schema gedeutet:

$$\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{C}:\text{N(OH)} \quad \leftarrow \quad \text{CH}:\text{CH} \quad \rightarrow \quad \text{CH}_2-\text{H}\cdot\text{C(O}\cdot\text{NO)}$$

Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Substanz sechs H-Atome auf und entwickelte im Einklang mit der gegebenen Formulierung mit heißer Lauge Ammoniak.

Nach der Oxydation der Säure III verlief die Nitrierung mit 5-n-HNO_3 glatt. Man gewann ein gut kristallisiertes Dinitroprodukt $C_{21}H_{22}O_{11}N_4S$ und auch aus der reduzierten Substanz $C_{21}H_{24}O_6N_2S$ den Körper $C_{21}H_{24}O_{11}N_4S$. Dieser hatte sich unter Wasseraufnahme gebildet, die nur erfolgt sein kann, wenn Formel (B) zutrifft.

---

58) H. Leuchs u. H. Schulte-Overberg, B. 66, 1711 (1933).

Es wäre nun von Bedeutung festzustellen, ob die durch Reduktion mit Sn und HCl sicher aus diesen Nitrokörpern darstellbaren Aminokörper bei der Oxydation mit Chromsäure kristallisierte Produkte, vielleicht ebenfalls C_{16}-Sulfonsäuren, liefern, um diese dann mit den anderen C_{16}-Abbausäuren vergleichen zu können, oder ob hierbei, ähnlich wie bei der Brucinsulfonsäure III, keine kristallisierten Stoffe zu isolieren sind.

Die Oxydation der Brucinsulfonsäure IV mit Chromsäure verlief wieder äußerst glatt und lieferte in 40%iger Ausbeute einen Körper $C_{16}H_{20}O_7N_2S$, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften als identisch erwies mit dem Oxydationsprodukt der Brucin- und Aminostrychninsulfonsäure II.

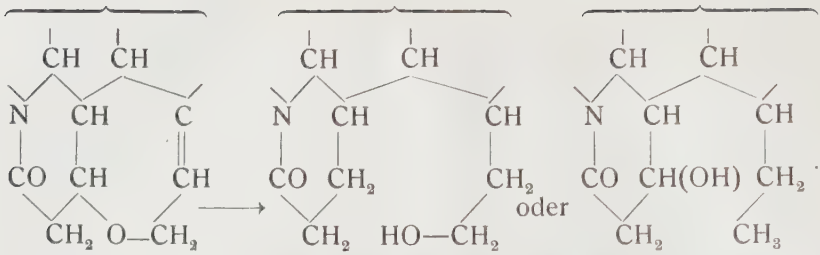
Durch den Abbau ist also die Ursache der Isomerie der offenbar näher verwandten Brucinsulfonsäuren II und IV verschwunden. Da diese aber kaum in dem aboxydierten Benzolkern liegt, ist eher anzunehmen, daß durch die sauren Reagenzien und die alkalische Aufarbeitung Umlagerungen erfolgt sind, die die strukturelle oder räumliche Anordnung von Säure II in die von Säure IV oder umgekehrt verwandelt haben. Nach H. Leuchs können solche Änderungen sein: die sterische Umordnung an einem asymmetrischen C-Atom, das etwa die SO_3H-Gruppe trägt, die Verschiebung der CC-Doppelbindung (Übergang in die Neoform), Umlactamierung von aN-CO | HO_3S in aN-SO_2 | HOOC und rückläufige Reaktionen oder Spaltung der Äthergruppe:

$$\begin{aligned} &aN \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : C : C_2 \\ \text{zu } &N \cdot CO \cdot CH : CH \,|\, (HO)—CH_2 \cdot CH : C : C_2 \end{aligned}$$

Diese letzte Formulierung ist für die Säuren des Brucins I, II und IV ($C_{23}H_{26}O_7N_2S$) sowie für die Sulfonsäuren des Strychnins I und II ($C_{21}H_{22}O_5N_2S$) selbst nicht brauchbar, da dann die Oxydationsprodukte andere sein müßten, gibt aber eine gute Erklärung für die Hydrierung der C_{16}-Sulfonsäuren:

Die C_{16}-Säure II nahm wie die C_{16}-Sulfonsäure I bei der katalytischen Hydrierung statt der erwarteten zwei H-Äquivalente glatt vier auf und gab ein gut kristallisiertes Produkt der Formel $C_{16}H_{24}O_7N_2S$ II.

Diese Tetrahydrierung wird nach H. Leuchs dadurch erklärt, daß außer der Hydrierung der ungesättigten Doppelbindung des Alkaloids spaltende Reduktion des Äthers erfolgt ist:



Es wird von H. Leuchs vermutet, daß diese Sprengung der primäre Vorgang ist und die C:C-Bindung erst dann Wasserstoff anlagert. Als Analogie kann hier die von O. Wolfes und W. Krauß [59]) gefundene Spaltung von Alkaloidbenzyläthern durch Palladium mit Wasserstoff angeführt werden.

Es schien nun möglich, daß die C_{16}-Hanssensäure, die bei der Oxydation des Brucins mit Chromsäure erhalten wurde, die gleiche Reaktion zeigen würde. H. Wieland und W. Münster hatten daraus ein Dihydroderivat dargestellt, das aber auch nach neuen Versuchen von H. Leuchs nicht weiter hydrierbar war. Jedoch hatten H. Leuchs und F. Kröhnke [60]) bei der ersten Reduktion mit Perchlorsäure als Nebenprodukt 6% Kristalle isoliert, die nach den Mikroanalysen für eine stereoisomere Form des Dihydrokörpers $C_{16}H_{22}O_4N_2$ gehalten wurden, deren Analysenwerte aber besser auf die Formel $C_{16}H_{24}O_4N_2$ stimmten. H. Leuchs [61]) vermutete daher, daß hier eher ein den sulfonierten Säuren analoges Tetrahydroderivat vorliege. Unter der Voraussetzung, daß dies der Fall ist, erfährt die Theorie, daß hydrierende Spaltung des Äthers nur solange erfolgen kann, wie Lückenbindung vorhanden ist, eine neue Stütze. Es sei an die katalytische Hydrierung der Tubasäure erinnert, die in alkalischer Lösung zwei H-Atome [62a]) in der Ätherbrücke aufnimmt, während dies nach Reduktion der Doppelbindung der in α-Stellung [62b]) befindlichen Iso-Propylen-Gruppe nicht mehr der Fall ist.

Für die Tetrahydrierung kommt noch allenfalls der Übergang von N-CO in N-CH(OH) in Frage und auch, wie oben erwähnt,

59) D.R.P. 407 487, Kl. 12q; D.R.P. 417 926, Kl. 12q. B. 65, 337 (1932) finden sich Angaben auch über weitere Anwendungen durch M. Bergmann, M. Carter, H. O. L. Fischer, Freudenberg.

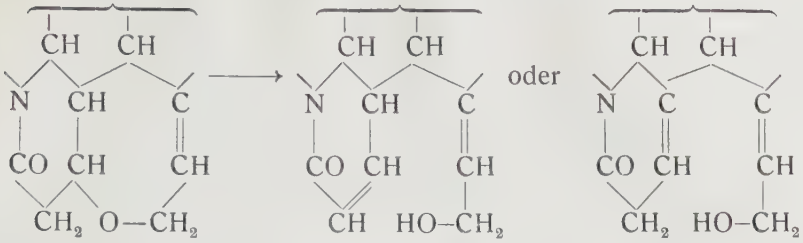
60) B. 65, 226 (1932).

61) B. 66, 745 (1933).

62a) Takei u. Mitarbeiter, B. 65, 279 (1932).

62b) Takei u. Mitarbeiter, B. 65, 1041 (1932).

eine der Brucinolonspaltung[63]) ähnliche Isomerisierung der C_{16}-Sulfonsäuren bei der Gewinnung unter der Barytwirkung:



Daß das Oxydationsprodukt der Brucinsulfonsäure IV identisch ist mit dem der Brucinsulfonsäure II, ging auch aus dem gleichen Verhalten bei der Hydrierung hervor. Es nahm wie jenes zwei Mol Wasserstoff auf und lieferte ein Tetrahydroderivat, das ebenfalls in seinen Eigenschaften mit dem aus der C_{16}-Sulfonsäure II übereinstimmte.

Die ursprünglich in den beiden Alkaloiden und deren Sulfonsäuren vorhandene Doppelbindung ist also trotz des energischen oxydativen Eingriffes erhalten geblieben.

Dies war außer durch katalytische Hydrierung der Abbausäuren auch z. B. bei der Hanssen-C_{19}-Säure und der Wielandsäure durch die Reaktion mit Brom, wie oben beschrieben, nachgewiesen worden. Ebenso war auch die Hanssen-C_{16}-Säure an der CC-Doppelbindung mit Brom oxydierbar; dabei entstand ein Salz: $C_{16}H_{20}O_6N_2 \cdot HBr$, das dann weiter mit HgO in den Körper $C_{16}H_{20}O_7N_2$ überführt werden konnte, der auch mittels H_2O_2 in Barytlösung[64]) unter Abspaltung von CO_2 aus der durch Br-HgO-Oxydation aus der Wielandsäure erhaltene Verbindung $C_{17}H_{20}O_8N_2$ dargestellt wurde.

Bei den Sulfonsäuren ist die Bromoxydation der C_{16}-Sulfonsäure I von H. Leuchs und G. Schlempp[65]) untersucht und es sind die Körper $C_{16}H_{20}O_8N_2S$ und $C_{16}H_{20}O_8N_2S \cdot HBr$ dabei erhalten worden. Beide Produkte scheinen durch Aufnahme von zwei Hydroxylen an der Lückenbindung und Abspaltung von Wasser zu Lactonen entstanden zu sein. Bei dem ersten Stoff würde so das

63) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 42, 770 (1909); B. 45, 201 (1912); Robinson u. Perkin, Journ. ch. Soc. Lond. (1928) 3082 u. (1929) 967.

64) H. Leuchs u. G. Schlempp, B. 66, 743 (1933).

65) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 63, 1047 (1930).

Carboxyl, bei dem zweiten die Sulfogruppe reagiert und für den Bromwasserstoff Salzbildung ermöglicht haben. Auch Neutralisierung des Restes SO_3H durch Umlactamierung von CO-N- zu $SO_2 \cdot N + HOOC$- käme in Frage. Die Formeln sind jedoch noch unsicher.

Wie in allen Abbausäuren, so mußte die CC-Doppelbindung in den Brucin- und Strychninsulfonsäuren selbst als hydrierbare Gruppe nachweisbar sein.

Die Hydrierung der Strychninsulfonsäure I und Brucinsulfonsäure I verlief aber nach Versuchen von Schlempp negativ.

Dagegen nahm die Brucinsulfonsäure II glatt die berechnete Menge Wasserstoff, zwei H-Äquivalente, auf und lieferte das in Nadeln kristallisierte Dihydroprodukt mit stark veränderter spezifischer Drehung.

Auch die Strychninsulfonsäure II ließ sich nach Adams und Vorheß [66]) mit Platinoxyd als Katalysator hydrieren und gab nach den Analysenwerten gleichfalls eine Dihydrosäure mit geänderter spezifischer Drehung, aber gleicher Kristallform. Die Drehung nahm beim Umkristallisieren des Rohproduktes um 20° nach der negativen Seite in Richtung des Ausgangsmaterials zu. Dieses Produkt konnte daher wegen der stimmenden Analysenwerte auch eine Mischung von tetrahydrierter Säure und unveränderter Strychninsulfonsäure II sein, denn Isomere, die bei der Hydrierung wegen der Bildung eines neuen asymmetrischen C-Atoms auftreten und beim Umlösen starke Drehungsänderung bedingen könnten, wurden auch sonst nicht bei den katalytischen Hydrierungen beobachtet.

Die Chromsäureoxydation der hydrierten Brucinsulfonsäure II ließ eine C_{16}-Sulfonsäure mit abgesättigter Doppelbindung erwarten. Eine solche konnte dabei auch in geringer Menge erhalten werden; die gefundenen Analysenwerte stimmten jedoch nur für eine hydrierte C_{16}-Sulfonsäure mit einem Mol Wasser:

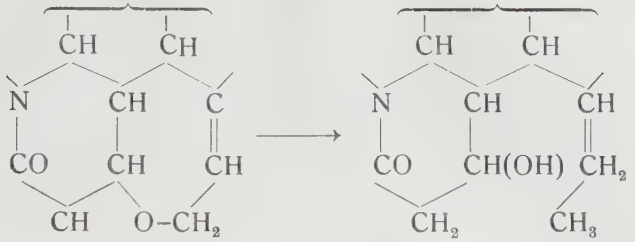
$C_{16}H_{22}O_7N_2S \cdot H_2O$ (Berechnet: C 47,52; H 5,93%)
(Gefunden: C 47,76; H 5,93% M.)

Es ist möglich, daß dieses eine Mol Wasser dazu gedient hat, die Lactambrücke aufzusprengen. Auf jeden Fall war es, wenn überhaupt vorhanden, äußerst fest gebunden, so daß es bei 120° im Hochvakuum noch nicht auszutreiben war.

Wegen der schlechten Ausbeute kann man auch eine andere Erklärung für diese Oxydation geben:

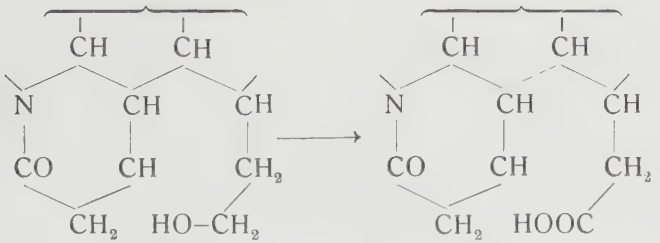
66) Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1347; 45, 1071; C. (1922) 111, 1369; C. (1923) 111, 1139.

Bei der Hydrierung der Brucinsulfonsäure II ist unter Spaltung der Ätherbrücke in geringen Mengen eine tetrahydrierte Säure entstanden. Bei der Annahme, daß die Spaltung in der skizzierten Form vor sich gegangen ist,



wird die sekundäre Alkoholgruppe zur Ketogruppe oxydiert, und es entsteht dann ein β-Ketosäureamid: $C_{16}H_{22}O_7N_2S$ mit der gleichen empirischen Formel wie bei der Oxydation der nur an der ursprünglichen Doppelbindung hydrierten Brucinsulfonsäure II erwarteten C_{16}-Säure.

Erfolgt die Spaltung der Ätherbrücke nach der anderen Seite, so würde die entstandene primäre Alkoholgruppe zum Carboxyl oxydiert werden:



Eine solche Verbindung $C_{16}H_{22}O_8N_2S$ (402) hat den C-Wert: 47,76 und den H-Wert: 5,49, so daß nach den gefundenen Mikroanalysenwerten auch diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist.

Im Gegensatz zur Hydrierung der Brucinsulfonsäure II verlief die katalytische Reduktion der Säure III wieder erheblich langsamer; es wurde dabei der Verbrauch von reichlich einem Mol Wasserstoff festgestellt. Die Analyse wies auf ein Dihydroprodukt hin, und auch die spezifische Drehung war erheblich verändert.

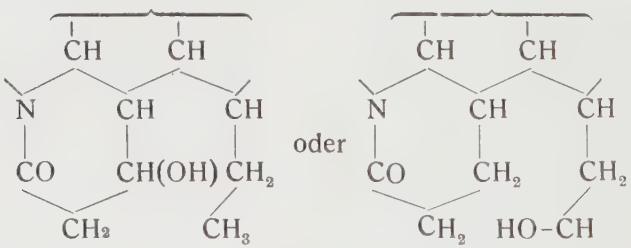
Ebenso führte die katalytische Hydrierung der Strychninsulfonsäure III, wie H. Leuchs [67]) untersuchte, gleichfalls zur Aufnahme

67) B. 66, 1159 (1933).

von etwa einem Wasserstoffmolekül. Man isolierte jedoch nur 50% Kristalle, von denen die Hälfte 133° und die andere Hälfte 156°, also ähnlich dem Ausgangsmaterial, drehte, so daß dieses wohl selbst in der besseren Fraktion noch in erheblicher Menge vorhanden gewesen war, zumal in Kristallform und Wassergehalt keine Unterschiede bestanden. — Die Analyse gibt hier keine Entscheidung. —

Die katalytische Hydrierung der Brucinsulfonsäure IV ging sehr leicht und führte schon bei Zimmertemperatur zur Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff, während die Theorie nur Reduktion einer Lückenbindung erwarten ließ. Es wurde ein Tetrahydroderivat isoliert, das sich in allen seinen Eigenschaften deutlich vom Ausgangsmaterial unterschied.

Hier ist außer der Reduktion der ursprünglichen C:C-Bindung eine besonders leicht erfolgende hydrierende Spaltung der Äthergruppe anzunehmen, etwa zu:



In der folgenden Tabelle seien die spezifischen Drehungen der Sulfonsäuren, ihrer Abbauprodukte und ähnlicher Substanzen zum Vergleich mit denen der katalytisch hydrierten Verbindungen zusammengestellt:

Siehe Tabelle auf Seite 25.

Daß auch die Brucinsulfonsäure III, wie für die Strychninsulfonsäure III von H. Leuchs bewiesen, eine von den übrigen Isomeren abweichende Struktur hat, erhellt auch aus der Tatsache, daß sich die spezifische Drehung dieser Säure wie auch die der Strychninsulfonsäure III bei der katalytischen Hydrierung der CC-Doppelbindung des Alkaloids nach der negativen Seite verschiebt.

Man kann vielleicht annehmen, daß die hydrierten Säuren III ähnlich wie die Säuren I gar nicht an der sonst betrachteten Doppelbindung hydrierbar sind, sondern an der Doppelbindung C-C

Name	Drehung	Lösungsmittel	Differenz
Brucin	—117°	Chloroform	+125°
Dihydrobrucin	+ 8°	„	
Strychnin (Konz: 1,79)	—206°	„	+214°
Dihydrostrychnin (Konz: 1,83)	+ 8°	„	
Brucinsulfonsäure II	+ 29°	n/10-Na(OH) (2 Mol)	+111°
Dihydrobrucinsulfonsäure II	+140°	„	
Strychninsulfonsäure II	—138°	dasselbe	+ 70°
hydrierte Strychninsulfonsäure II	— 68°	„	
Brucinsulfonsäure III	+156°	„	— 65°
hydrierte Brucinsulfonsäure III	+ 91°	„	
Strychninsulfonsäure III	+163°	„	(— 30°)*
(hydrierte Strychninsulfonsäure III	+133°)*	„	
Brucinsulfonsäure IV	—122°	„	(+194°)
Tetrahydro-Brucinsulfonsäure IV	+ 72°	Wasser	
C_{16}-Hanssensäure	—116°	„	+110°
Dihydro-C_{16}-Hanssensäure	— 6°	„	
C_{16}-Sulfonsäure I	—185°	„	+159°
Tetrahydro-C_{16}-Sulfonsäure I	— 26°	„	
C_{16}-Sulfonsäure II, IV	—192°	„	+132°
Tetrahydro-C_{16}-Sulfonsäure II, IV	— 60°	„	
(Dihydro-C_{16}-Sulfonsäure II	— 62°)	„	
Carboxyaponucidin	—165°	„	+133°
Carboxydihydroaponucidin	— 32°	„	
2, 3-Dioxonucidin	+ 56°	„	+128°
2, 3-Dioxodihydronucidin	+184°	„	

*) Die Angabe ist nur qualitativ zu verwerten, da die hydr. Substanz sicher noch unveränderte Str. SS. III enthielt.

oder C-C *), was H. Leuchs für die Strychninsulfonsäure III be-
(7) (10)
wiesen hat.

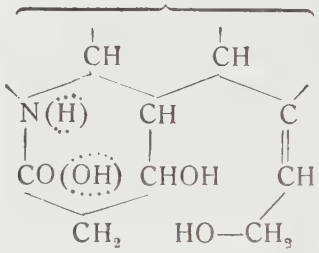
Auch das abweichende Verhalten dieser Säuren III bei der Chromsäureoxydation könnte dann auf die Ätherspaltung zurückgeführt werden, die dem Oxydationsmittel neue Angriffsstellen bietet.

Die Brucinsulfonsäure III liefert nach H. Leuchs und H. Zander[68]) mit 5-n-HNO_3 ein „Nitrochinonhydrat"; das eine darin enthaltene Mol H_2O, das wahrscheinlich zur Spaltung der Amidgruppe dient, verliert die Verbindung auch bei 130° nicht. Das aus dem Nitrochinonhydrat dargestellte Aminohydrochinonhydrat hält als

*) Diese Bezeichnungen weisen auf eine vorn in der Strukturformel angegebene Numerierung hin.

68) B. 56, 502 (1932).

Perchlorat bei 95° zwei Mol H_2O gebunden, wovon das eine bei 125° auszutreiben ist, während das andere auch bei 150° gebunden bleibt. Die Entstehung des Nitrochinonhydrats aus Brucinsulfonsäure III kann man sich bei Annahme einer zweiten Doppelbindung vielleicht so vorstellen, daß ein Mol H_2O, welches bei 130° ausgetrieben ist, ähnlich gebunden ist wie das eine Mol Wasser in dem allerdings noch bei 135° gewichtskonstanten Strychninsulfonsäurehydrat IV:



Daß etwa bei der Einwirkung von HNO_3 auf Brucinsulfonsäure III wie bei der Strychninsulfonsäure III Oxydation eintritt, läßt sich nicht mit dem Analysenresultat des Nitrochinonhydrates nach H. Zander vereinbaren.

Die hydrierte Strychninsulfonsäure II ist wegen der zwar positiven, aber verhältnismäßig schwachen Drehungsänderung vielleicht ein Gemisch von Tetrahydrostrychninsulfonsäure II mit dem gleichkristallisierten Ausgangsmaterial.

Es soll noch hervorgehoben werden, daß auch das Dihydrodioxo-nucidin, bei dem nur die C:C-Bindung hydriert ist, wie die vorher angeführten Körper mit Ausnahme der Strychnin- und Brucinsulfonsäure III eine starke positive Drehungsänderung im Vergleich mit der ungesättigten Verbindung aufweist. Dagegen verschiebt die reduzierte Carbonylgruppe bei den folgenden drei Beispielen die spezifische Drehung in die negative Richtung, und die Differenzen untereinander nehmen in der angeführten Reihenfolge zu.

Der Vergleich der Drehungen der drei C_{17}-Körper mit denen der entsprechenden Verbindungen der C_{16}-Reihe zeigt, daß auch die negative Drehungsänderung, in der gleichen Reihenfolge angeordnet, um 60° wächst. Eine Erklärung für diese Eigentümlichkeit ist schwer zu finden, sie mag an dem wechselnden Kristallwassergehalt und dem verschiedenen intermolekular gebundenen Wasser liegen.

Name	Drehung	Lösungsmittel	Differenz
C_{17}-Sulfonsäure I . . . . . $C_{17}H_{20}O_8N_2S \cdot 6\,H_2O$	— 82°	Wasser	— 25°
3-Oxy-2-oxonucinsulfonsäurehydrat I $C_{17}H_{22}O_6N_2S \cdot 3\,H_2O$	—107°	„	
Wielandsäure . . . . . $C_{17}H_{22}O_6N_2 \cdot 5\,H_2O$	+ 49°	„	— 44°
3-Oxy-2-oxonucinhydrat . . . . . $C_{17}H_{22}O_5N_2 \cdot 3\,H_2O$	+ 5°	„	
2, 3-Dioxonucidin $C_{17}H_{20}O_3N_2 \cdot HClO_4 \cdot 1\,H_2O$ als)	+ 94°	„	— 60°
3-Oxy-2-oxonucidin $C_{17}H_{22}O_3N_2 \cdot HClO_4 \cdot 1\,H_2O$ als)	+ 34°	„	
C_{17}-Sulfonsäure I . . . . . $C_{17}H_{20}O_8N_2S \cdot 6\,H_2O$	— 82°	Wasser	—103°
C_{16}-Sulfonsäure I . . . . . $C_{16}H_{20}O_7N_2S \cdot 2\,H_2O$	—185°	„	
Wielandsäure . . . . . $C_{17}H_{22}O_4N_2 \cdot 5\,H_2O$	+ 49°	„	—165°
C_{16}-Hanssensäure . . . . . $C_{16}H_{20}O_4N_2 \cdot 4\,H_2O$ (2)	—116°	„	
2, 3-Dioxonucidin . . . . . $C_{17}H_{20}O_3N_2 \cdot H_2O$ (1)	+ 56°	„	—220°
Carboxyaponucidin . . . . . $C_{16}H_{22}O_3N_2 \cdot 8\,H_2O$	—164°	„	

Die Chromsäureoxydationen haben endgültig bewiesen, daß die SO_3H-Gruppe nicht im aromatischen Kern gebunden sein kann, von dem ja beim Abbau bis zur C_{16}-Reihe nur ein C-Atom als COOH-Gruppe übrig bleibt.

Auch die Bindung der SO_3H-Gruppe an $(a)N \cdot CO \cdot CH_2$ wird durch die Darstellung von Benzalverbindungen der Brucin- und Strychninsulfonsäuren ausgeschlossen, da die Entstehung dieser Körper auf die reaktionsfähige Methylengruppe der Anordnung $(a)N \cdot CO \cdot CH_2$ zurückgeführt werden muß, wie W. H. Perkin jun. und R. Robinson[69]) das zuerst beim Brucin, Strychnin und verwandten Basen festgestellt haben.

Die Säuren I[70]) und II aus Brucin kondensierten sich glatt mit Benzaldehyd, auch die Brucinsulfonsäure III ergab ein allerdings nicht analysenrein erhaltenes Benzalderivat. Die Brucinsulfonsäure IV konnte aus Materialmangel nicht geprüft werden. Die

69) Journ. chem. Soc. London (1929) 987, 982, 998.
70) B. 66, 1711 (1933).

Untersuchung erschien jedoch überflüssig, da durch die Chromsäureoxydation aus Brucinsulfonsäure IV dieselbe Abbausäure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ wie aus Brucinsulfonsäure II entstanden war, so daß in IV die SO_3-Gruppe am gleichen C-Atom sitzen muß wie in II, und auch für sie das C-Atom ausscheidet. Desgleichen wurden die Benzalverbindungen der Strychninsulfonsäuren I [71]), II, III [70]) hergestellt. Da das sogenannte Sulfonsäurehydrat IV genetisch mit dem Isomeren III verbunden ist, kann auch in IV der SO_3H-Rest nicht an dem fraglichen C-Atom haften. In der gegen Salpetersäure spezifisch empfindlichen Säure III, für die die Gruppe $N \cdot CO \cdot CH{:}CH$ angenommen wurde, ist aber Kondensation nur möglich, wenn das verwendete Alkali die Lückenbindung nach den β, γ-Atomen verschiebt, ähnlich wie es bei der Bildung des Brucinolons (b-Form) geschieht. Erfolgt die Spaltung des Äthers in der Weise:

$$(a)N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH \cdot CH \mid O}^{(11)} \longrightarrow (a)N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH{:}C$$

wie aus der Beständigkeit der Strychninsulfonsäure III gegen Natriumamalgam geschlossen wird, so ist die Kondensation mit Benzaldehyd ohne weiteres zu erklären.

Die Reduktion mit NaHg verlief bei den dargestellten Benzalkörpern sehr leicht, wobei im Gegensatz zur katalytischen Hydrierung die ursprüngliche Lückenbindung der Alkaloide unangegriffen blieb. Diese Reaktionsfähigkeit entspricht wieder der Formulierung der Benzalderivate als α, β-ungesättigter Amide: $(a)N \cdot CO \cdot C : CH \cdot C_6H_5$.

Die CrO_3-Oxydation der Benzylverbindung aus Brucinsulfonsäure II lieferte nur wenig organische Kristalle, die nicht weiter untersucht werden konnten, wahrscheinlich aber wie die bei demselben Versuch aus der C-Benzyl-brucinsulfonsäure I erhaltenen, Benzoesäure darstellten.

Die Benzalgruppe wird dagegen bei der sauren Oxydation unberührt gelassen. Man isolierte bei dem Abbau der C-Benzal-brucinsulfonsäure II einen schwefelhaltigen Benzalkörper der C_{16}-Reihe, wie auch H. Leuchs und H. Schulte-Overberg bei der Chromsäureoxydation der C-Benzal-brucinsulfonsäure I [72]) den entsprechenden Körper erhielten.

71) B. 66, 743 (1933).
72) B. 66, 1711 (1933).

Der dargestellte Abbaukörper aus der Säure II ist zum Unterschied von den gelben Nadeln des Ausgangsmateriales farblos und besitzt die stark negative Drehung: $[\alpha] = -527^0$.

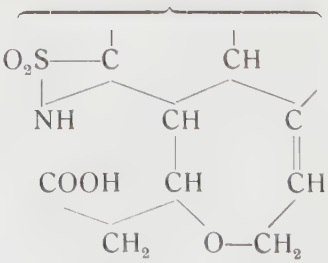
Nachdem verschiedene Gruppen als Haftstelle für die Sulfogruppe ausgeschieden sind, scheint m. E. das $^{(17)}$C- und $^{(14)}$C-Atom als Sitz in Betracht zu kommen. Besonders das $^{(17)}$C-Atom besitzt, wie aus der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung $^{(14)}$hervorgeht, leicht oxydierbaren Wasserstoff. Dies wurde bei der Reaktion von H_2SO_3 und MnO_2 mit dem Alkaloid zur Voraussetzung gemacht. Auch die beiden Wasserstoffatome des C-Atoms können durch die C:C-Bindung $^{(17)}$aktiviert sein. Man könnte sich vorstellen, daß in solchem Falle die Sulfogruppe der Brucinsulfonsäuren II und IV und der Strychninsulfonsäure II an dem $^{(17)}$C-Atom sitzen, die der Säuren I und III sowie die von Strychninsulfonsäurehydrat IV am $^{(14)}$C-Atom haften.

Die beiden Säuren III zeigten ähnliches Verhalten beim Hydrieren. Diese Reaktion verlief bei beiden schwer, und die Hydrierungsprodukte zeigten ausnahmsweise eine Drehungsänderung nach der negativen Seite. Die Sulfonsäuren I waren überhaupt nicht hydrierbar, dagegen die Säuren II leicht, und die Brucinsulfonsäure IV schon bei Zimmertemperatur unter Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff. Die Säuren II und die Brucinsulfonsäure IV ließen sich oxydieren und lieferten dabei dieselbe C_{16}-Abbausäure. Die Brucinsulfonsäure I und die Strychninsulfonsäure I gaben in guter Ausbeute die C_{16}-Sulfonsäure I, aus der Brucinsulfonsäure III dagegen konnten bei der Oxydation keine kristallisierten Produkte erhalten werden. Das abweichende Verhalten der Brucinsulfonsäure III von den Säuren I bei der Oxydation ist vielleicht auf die Ätherspaltung, die der Chromsäure eine neue Angriffsstelle bietet und bei der Hydrierung auf die zweite, bei der Sprengung entstandene Doppelbindung zurückzuführen, die für die Strychninsulfonsäure III von H. Leuchs bewiesen worden ist. Die Stellung der SO_3H-Gruppe in C bedingt wegen ihrer Nähe vielleicht einen größeren Einfluß $^{(17)}$auf die Ätherbrücke als ihre Stellung am $^{(14)}$C-Atom. Die C_{16}-Sulfonsäure II (IV) wird schneller unter Spaltung der Ätherbrücke hydriert, als die C_{16}-Sulfonsäure I, falls man nicht — wie früher erwähnt — schon vorher eine Brucinolon-Spaltung annimmt. Auch bei der Hydrierung der Brucinsulfonsäure IV wird die

Ätherbrücke unter Aufnahme von H_2 gesprengt. Die Hanssen-C_{16}-Säure liefert bei der katalytischen Hydrierung vielleicht eine ähnlich gebaute tetra-hydrierte Säure wie die C_{16}-Sulfonsäure, aber nur als Nebenprodukt in 5%iger Ausbeute. Eine weitere Stütze für die Annahme, daß die Sulfogruppe in der Nähe der $\overset{(15)}{C}:\overset{(16)}{C}$-Bindung sitzt, zum mindesten, daß die Entstehung der Sulfonsäuren durch diese erst ermöglicht wird, lieferte ein Versuch von H. Leuchs, Dihydrostrychnin nach derselben Methode mit SO_2 und MnO_2 zu sulforieren, der negativ ausfiel.

Daß nach diesem Versuch die Sulfogruppe bei den einzelnen Säuren an den C-Atomen 15 und 16 sitzt und die Doppelbindung durch die Reaktion zwischen H_2SO_3, MnO_2 und Alkaloid gesättigt wird, erscheint nach den übereinstimmenden Analysenresultaten aller Sulfonsäuren wenig wahrscheinlich. Auch würde dies die Tetrahydrierung der C_{16}-Sulfonsäuren wie die der Brucinsulfonsäure IV schwer erklären lassen.

H. Leuchs[73]) hat 1932 die Vermutung ausgesprochen, daß die C-Atome 5 und 6 Sitz der Sulfogruppen sein können. In diesem Falle dürfte aber nur die SO_3H-Gruppe der beiden Säuren III und des Strychninsulfonsäurehydrats IV an dem Kohlenstoffatom 5 haften, da eine Sulfonsäure, die an einem C-Atom die COOH- und die SO_3H-Gruppe trägt, sicher nicht sehr beständig ist. Von den Brucinsulfonsäuren I, II und IV und den Strychninsulfonsäuren I und II wurden aber beständige C_{16}-Sulfonsäuren isoliert. An dem C-Atom 6 wäre somit die SO_3H-Gruppe dieser Säuren unterzubringen. Dies ist aber nur möglich, wenn zwei davon — etwa die Brucinsulfonsäure II und die Brucinsulfonsäure IV — sich im Molekül an einer anderen Stelle unterscheiden. Umlactamierung ist hier schwer vorzustellen, weil dabei ein Dreiring folgender Art auftreten müßte:



73) B. 65, 1233 (1932).

Dagegen könnten sich die beiden Säuren durch eine andere Lage der Doppelbindung (Neoform) unterscheiden. Die Einwirkung der sauren Reagenzien und die alkalische Aufarbeitung bei der Chromsäureoxydation könnten dann zu einer einheitlichen Abbausäure führen.

Auch ist es nicht unmöglich, daß Brucinsulfonsäure II aus Mischkristallen von III und IV besteht *): Die Drehung von II (+29°) ist etwa Mittelwert (+17°) von IV (—122°) und III (+156°). Die Brucinsulfonsäure II lieferte dieselbe und der Ausbeute nach etwa die Hälfte C_{16}-Sulfonsäure wie die Brucinsulfonsäure IV. — Bei Einwirkung von $KMnO_4$ auf Brucinsulfonsäure II erhielt man Brucinsulfonsäure III, die als Verunreinigung von II angesehen wurde, da die beiden Säuren wegen der gleichen Löslichkeit in Wasser schwer zu trennen sind. Die Brucinsulfonsäure III ist beständiger gegen Permanganat als die untersuchten Isomeren. — Nach H. Leuchs und H. Zander [74]) lieferte die Brucinsulfonsäure IV bei der Herstellung der Nitrochinonhydrate orangefarbene kurze Prismen, Brucinsulfonsäure III vierseitige Tafeln, II sechseckige, domatische Prismen oder orangerote, rechteckige Tafeln. Das Nitrochinonhydrat aus IV kristallisierte mit einem Mol H_2O, das von III mit drei Mol H_2O, und die Wasserwerte des Nitrochinonhydrates aus II waren schwankend: 1,1—1,8 Mol. Es wurden keine Drehungen und die Löslichkeiten nur qualitativ angegeben. Alle drei lösten sich schwer in Wasser. — Die Brucinsulfonsäure II nimmt nur wenig mehr als ein Mol Wasserstoff auf, die Brucinsulfonsäure III in derselben Zeit wenig und die Säure IV schon in der Kälte und leicht zwei Mol. Das hydrierte Produkt aus II kristallisiert in Nadeln, die Tetrahydrobrucinsulfonsäure IV gleichfalls, während die Brucinsulfonsäure III aus Wasser in schmalen Prismen-Nadeln kommen kann, aber auch in sechsseitigen breiteren Prismen auftritt. Durch die Analyse ist hier keine Entscheidung zu treffen.

Bei dieser Annahme, daß die Brucinsulfonsäure II aus III und IV besteht, müßte die Oxydation der hydrierten Brucinsulfonsäure II anders erklärt werden: Die erhaltenen Kristalle stammen nicht, wie oben angenommen, aus einer einheitlichen Brucinsulfonsäure II, sondern aus der Brucinsulfonsäure IV, die in dem mit II bezeichneten Brucinsulfonsäure-Gemisch enthalten ist. Die Entstehung ist gleichfalls durch die hier leicht eintretende hydrierende Aufspaltung der Ätherbrücke, Oxydation an dieser Stelle und Ab-

*) Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen: vgl. B. 67, 1082 (1934).
74) B. 56, 502 (1923).

spaltung des Benzolkernes wie sonst bei der Bildung der C_{16}-Körper zu erklären. Die Annahme, daß das Oxydationsprodukt aus der hydrierten Brucinsulfonsäure III stamme, die vielleicht — wie für die hydrierte Strychninsulfonsäure III bewiesen — eine gesättigte Doppelbindung in C-C oder in C-C besitzt, und deren durch
(10) (11) (10) (7)
die Ätherspaltung entstandene primäre Alkoholgruppe durch CrO_3 zum Carboxyl oxydiert und der Benzolkern außerdem bis auf die COOH-Gruppe abgespalten ist, verbietet sich aus den gefundenen Werten: Ber. C 48,00 H 5,00 ($C_{16}H_{20}O_8N_2S$)
Gef. C 47,76 H 5,93 400

Unter der gleichen Voraussetzung könnte es auch sein, daß die Brucinsulfonsäure II nicht der Strychninsulfonsäure II, wie aus dem Abbau zum gleichen Produkt geschlossen wurde, entspricht, sondern die Strychninsulfonsäure II der Brucinsulfonsäure IV. Hierfür scheint auch die bessere Übereinstimmung der spezifischen Drehungen eine Bestätigung zu sein.

BrS.S. I: —240° Br.S.S. IV: —122° Br.S.S. III: +156°
Str.S.S. I: —235° Str.S.S. II: —138° Str.S.S. III: +163°
Br.S.S. II: +29° (evtl. Gem. v. III u. IV)
Str.S.S. IV: +18° (Hydrat von III)

Ob die Brucinsulfonsäure II wirklich aus stabilen Mischkristallen von III und IV besteht, dürfte vielleicht die genaue Untersuchung der verhältnismäßig leicht darstellbaren Nitrochinonhydrate ergeben. Auch könnte es möglich sein, durch fraktioniertes Kristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln, etwa verdünnter HCl oder Essigsäure, die Frage zu entscheiden, denn in den sonst üblichen organischen Lösungsmitteln sind die Sulfonsäuren wenig oder gar nicht löslich.

Eine Bestätigung der Annahme, daß die Sulfogruppen an den C-Atomen 5 und 6 sitzen, könnte durch Isolierung von Dinitrostrycholsulfonsäuren nach der Oxydationsmethode von Tafel erbracht werden. Das von Tafel bei der Oxydation von Strychnin mit konzentrierter HNO_3 isolierte, als Dinitrostrycholcarbonsäure [75]) bezeichnete Produkt konnte von R. Robinson und K. N. Menon [76]) als 5, 7-Dinitro-indol-2, 3-dicarbonsäure und das daraus durch Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr erhaltene Dinitrostrychol [75]) als 5, 7-Dinitro-indol-2-carbonsäure erkannt werden.

75) J. Tafel, A. 301, 343 (1898).
76) Journ. chem. Soc. London (1931) 1, 773.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung und Isolierung der Brucinsulfonsäuren.

Zur Darstellung der Sulfonsäuren wurde die von H. Leuchs und W. Geiger beschriebene Methode benutzt: Es wurden 100 g Brucin in 2,2 Litern Wasser von 70° bis 80° aufgeschlämmt und bis zur Lösung SO_2 eingeleitet. Nach Zusatz von 160 g gefälltem Mangandioxyd ließ man bei gleicher Temperatur weiter Schwefeldioxyd einwirken, bis auch dieses gelöst war. Die Isolierung der vier Säuren konnte auf Hinweis von H. Leuchs weiter vereinfacht werden: Die gelbe Lösung kühlte man in Eis, saugte das auskristallisierte Gemisch von isomeren Sulfonsäuren und Mangansalzen ab und schied danach durch Eindampfen der Flüssigkeit noch mehr von dem Kristallgemisch ab. Zur Reinigung löste man die vereinigten Kristallisationen aus überschüssigem Wasser von 100° um. Die ersten drei Kristallisationen (30 g) stellten Gemische der Brucinsulfonsäure I mit Brucinsulfonsäure II dar. Sie wurden in einer siedenden Mischung von 40 R-Teilen Aceton und 8 R-Teilen Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte die reine Br.S.S. I in glasklaren Tafeln. Das Aceton wurde abdestilliert, und die bei 80° bis 60° ausgefallene Br.S.S. II abfiltriert. Die späteren Fraktionen unterwarf man wiederholt der gleichen Behandlung mit wäßrigem Aceton. Die übrigen Kristallisationen, wiederum durch Einengen etwa bis zur Hälfte und Abkühlen erhalten, wurden mit 400 ccm heißem Wasser ausgelaugt, und die in Lösung gegangenen Br.S.S. I und II mit wäßrigem Aceton getrennt. Aus dem nächsten Auszug mit 130 ccm heißem Wasser fiel beim Stehen bei 20° ein Gemisch von II und III. Den Rückstand des 130 ccm Auszuges (6 g) kochte man mit 55 Teilen Wasser aus, vereinigte die heiße Lösung mit dem Filtrat des 130 ccm Auszuges und dampfte im Vakuum ein. Es schieden sich daraus 6,5 g reine Br.S.S. III ab, während der Rückstand des letzten Auszuges 3,5 g reine Br.S.S. IV darstellte.

II. Oxydation der Brucinsulfonsäure II mit Chromsäure.

4,74 g wasserfreie Säure II (0,01 Mol) wurden in 130 ccm 3,6-n-Schwefelsäure aufgeschlämmt und zunächst mit 36 ccm 20%iger Chromsäure oxydiert. Nachdem alles in Lösung und die Reaktions-

temperatur gesunken war, gab man weitere 4 ccm 6-n-Chromsäure hinzu und erhitzte auf dem Wasserbade bei 50°, bis das Oxydationsmittel verbraucht war. Danach wurde nochmals mit 3 ccm 6-n-Chromsäure versetzt, weiter die Temperatur auf 50° gehalten, bis wiederum mit Jodstärkepapier das Oxydationsmittel nicht mehr nachweisbar war und die Lösung die grüne Farbe des Chromisalzes zeigte. Im ganzen versetzte man mit 43 ccm 6-n-Chromsäure; die Sulfonsäure II wurde also mit 25,5 Äquivalenten oxydiert. Man gab nun einen Überschuß an Ammoniak hinzu (etwa 10 ccm 13-n-Ammoniak), um die erwartete Säure in Lösung zu halten, und versetzte mit einer heißen Lösung von 72 g Baryt in 500 ccm Wasser. Der gebildete Niederschlag, $BaSO_4$ und $Cr(OH)_3$, wurde heiß abgesaugt, mit heißem ammoniakhaltigen Wasser ausgewaschen und das barytalkalische Filtrat mehrmals im Vakuum eingedampft, bis darin kein NH_3 mehr nachzuweisen war. Man nahm mit Wasser auf, fällte das Barium mit Schwefelsäure und dampfte die Lösung bei geringem Überschuß an H_2SO_4 im Vakuum ein. Daraus gewann man 0,15 g dünne Prismen, die in n-Soda gelöst und vom Calciumcarbonat abfiltriert, mit Säure wieder ausgefällt wurden. Ausbeute: 3,3%. Zur Analyse löste man sie aus 240 Teilen Wasser von 100° um.

Verlust bei 100°, 15 mm: 10,7%; 9,8%
Ber. f. 3 Mol H_2O: 10,6%
Analyse:
$C_{19}H_{22}O_9N_2S$ (454) Ber.: C 50,21 H 4,90 N 6,17
Gef.: C 50,09 H 4,85 N 5,85; 5,91 (M)

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}84^0 \times 200}{1{,}837 \times d} = \frac{-91{,}4^0/d}{}$$

In Wasser ist die Ablesung bei 0,1% Höchstgehalt nur — 0,03°.

Aus der ersten Mutterlauge wurde noch eine zweite Säure (0,27 g) erhalten, die Kristalle der Sulfonsäure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ darstellten. (Ausbeute: 7%.)

Diese wurden ohne Beimengung der C_{19}-Säure und in besserer Ausbeute gewonnen, wenn man die Säure II mit 34 Äquiv. oxydierte. Man isolierte bei der Oxydation von 4,74 g Br.S.S. II 0,52 g (14% der Theorie) an klaren 3—6- und 8-seitigen, meist gerieften Tafeln, die aus 10 Teilen heißem Wasser umkristallisiert, 5- und 6-seitige Prismen und schmale Täfelchen lieferten.

Verlust bei 95°, 15 mm: 14,75%
Ber. für 3½ Mol H_2O: 14,1 %; für 4 H_2O: 15,79%

Analyse:
109,7 mg gaben 200,9 mg CO_2 und 52,4 mg H_2O
$C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (384) Ber.: C 50,00% H 5,21%
Gef.: C 49,95% H 5,34%

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}09^0 \times 200}{1{,}166 \times d} = \frac{-191{,}3^0/d}{}$$

Durch Umkristallisieren änderte sich die Drehung nicht, auch nicht nach einer versuchten Reinigung mit BaO_2, durch die man die Säure von einer eventuell beigemengten $C_{17}H_{20}O_8N_2S$ II befreien wollte:

Es wurden 0,7 g lufttrockene C_{16}-Sulfonsäure II in 20 ccm Wasser und 20 ccm kalt gesättigter Barytlauge gelöst und nach Zusatz von 5,5 ccm H_2O_2 (etwa 2,5%ig) kurze Zeit auf 40° erwärmt. Es fiel kein $BaCO_3$ aus. Der überschüssige Baryt wurde mit Schwefelsäure gefällt, so daß die Lösung schwach mineralsauer war, mit SO_2 etwa entstandenes Aminoxyd reduziert, ein Überschuß an $Ba(OH)_2$ hinzugegeben, der überschüssige Baryt in der Lösung mit H_2SO_4 genau ausgefällt, die Lösung im Vakuum eingedampft und mit wenig heißem Wasser aufgenommen. Es kamen daraus 0,4 g C_{16}-Sulfonsäure II mit der gleichen Drehung.

Verlust bei 95°, 15 mm: 15,08%; Ber. f. 4 Mol H_2O: 15,79%

Drehung der mit H_2O_2 behandelten Substanz im Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}07^0 \times 200}{1{,}122 \times d} = \frac{-190{,}7^0/d}{}$$

Die untersuchten Substanzen zeigten keinen Schmelzpunkt, sondern höchstens einen wenig charakteristischen Zersetzungspunkt. Um die entstandenen Stoffe auch bei folgenden Versuchen vergleichen zu können, wurden bei den Drehungsbestimmungen etwa gleiche Konzentration und gleiches Lösungsmittel verwendet. Die Dichte ist dabei ungefähr gleich 1, und die Temperatur wurde allgemein mit 20° angenommen. Die Abweichungen hiervon bei den einzelnen Bestimmungen liegen innerhalb des Fehlers bei den Ablesungen.

III. Die Oxydation der Monoaminostrychninsulfonsäure II mit Chromsäure.

2,145 g wasserfreie Aminostrychninsulfonsäure II wurden in 60 ccm 3, 6-n-H_2SO_4 aufgeschlämmt und auf dem Wasserbade bei etwa 50° mit 24 Äquivalenten oxydiert. Man gab zunächst 18 ccm 20%iger Chromsäure hinzu und nach deren Verbrauch weitere 2 ccm. Durch Zusatz von 10 ccm 13-n-Ammoniak wurde das entstandene Produkt wieder in Lösung gehalten, mit Baryt, wie unter II beschrieben, gefällt und die Lösung zum Vertreiben des NH_3 mehrmals im Vakuum eingedampft. Den überschüssigen Baryt trennte man mit Schwefelsäure wieder ab und dampfte die schwach schwefelsaure Lösung im Vakuum ein. Es schieden sich 0,45 g farblose Tafeln ab, die identisch waren mit denen der Sulfonsäure II des Carboxyaponucins, wie sich auch aus dem gleichen Wassergehalt und derselben Drehung ergab. Ausbeute: 23,5% der Theorie.

Verlust bei 100°, 15 mm: 14,7%
Ber. für 4 Mol H_2O: 15,79%; für 3½ Mol: 14,1%

Analyse:

101,1 mg gaben 184,4 mg CO_2 und 47,1 mg H_2O

$C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (384) Ber.: C 50,00% H 5,21%
Gef.: C 49,75% H 5,21%

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}81^0 \times 200}{0{,}8616 \times d} = \frac{-188^0/d}{}$$

IV. Die CrO_3-Oxydation des Aminohydrochinonhydrates aus Brucinsulfonsäure II.

Den Aminokörper stellte man nach Angaben von H. Leuchs und H. Zander dar.

Die Ausbeute an Nitrochinonhydrat konnte um 12% auf 35% erhöht werden, als statt einer Viertelstunde eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt wurde. — — Das Aminohydrochinonchlorhydrat wurde durch Reduktion aus dem Nitrokörper bei 0° (also ohne Erwärmung) mit Zinn und Salzsäure dargestellt und die Ausbeute von 65% auf 85% erhöht. Das Chlorhydrat wurde in heißem Wasser gelöst und mit der gleichen Menge Natriumacetat die freie Aminosäure, schmale, rechtwinklig abgeschnittene Prismen, in nahezu quantitativer Menge abgeschieden.

Verlust bei 100°, 15 mm: 5,7%; Ber. f. 1½ Mol H_2O: 5,2%

Zur Oxydation wurden 2,44 g lufttrockene Substanz in 60 ccm 3, 6-n-H_2SO_4 aufgeschlämmt und nach Zusatz von 15,8 ccm 6-n-Chromsäure (~19 Äquiv.) 6 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verbrauch des Oxydationsmittels schwach erwärmt. Die Lösung behandelte man wie sonst weiter und gewann 0,53 g Tafeln der gleichen C_{16}-Sulfonsäure wie aus der Brucin- und Aminostrychninsulfonsäure II. Ausbeute: 19,3% der Theorie.

Verlust bei 100°, 15 mm: 14,8%

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}26^0 \times 200}{1{,}308 \times d} = \frac{-192{,}7^0}{d}$$

V. Versuche zur Oxydation der Brucinsulfonsäure III mit Chromsäure.

1,85 g wasserfreie Brucinsulfonsäure III (1/400 Mol) wurden in 35 ccm 3, 6-n-Schwefelsäure mit 36 Äquivalenten oxydiert. Von den berechneten 15 ccm 20%iger Chromsäure wurden zuerst 10 ccm hinzugegeben. Die Lösung erhitzte man auf dem Wasserbade, und nachdem das Oxydationsmittel nicht mehr nachweisbar war, wurden die übrigen 5 ccm hinzugesetzt und bis zum Verbrauch der Chromsäure weiter erwärmt. Aus der wie üblich aufgearbeiteten Lösung konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden.

1/400 Mol wurde in 50 ccm n-H_2SO_4 mit 32 Äquivalenten oxydiert. Die Lösung ließ man mit 10 ccm des Oxydationsmittels über Nacht stehen. Nach Zusatz der restlichen 3,4 ccm 20%iger Chromsäurelösung und ½stündigem Erwärmen war das Oxydationsmittel nicht mehr nachweisbar. Aus der zuletzt schwach barytalkalisch gemachten Lösung waren keine organischen Kristalle zu erhalten.

1,84 g wasserfreie Brucinsulfonsäure III wurden in 50 ccm 3, 6-n-Schwefelsäure suspendiert, mit 10,7 ccm 6-n-Chromsäure versetzt und schwach erhitzt. Das Oxydationsmittel war nach einer halben Stunde verbraucht. Die Lösung behandelte man danach noch zweimal mit je 3 ccm der 20%igen Chromsäure bei 60°. Insgesamt hatte man 16,7 ccm der Chromsäurelösung hinzugesetzt; die Säure III wurde also mit 25,6 Äquivalenten oxydiert. Aus der eingeengten schwach schwefelsauren Lösung waren keine kristallisierten organischen Produkte zu gewinnen.

VI. Darstellung des Aminohydrochinonhydrates aus Brucinsulfonsäure III.

Das Nitrochinonhydrat gewann man durch einhalbstündiges Erhitzen der Säure III mit 5 Raumteilen 5-n-HNO_3 im Wasserbade in einer Menge von 45%.

Reduktion des Nitrokörpers zum Aminohydrochinonchlorhydrat:

1,65 g Nitroderivat wurden in 40 Raumteilen 12-n-HCl bei 0° mit Zinn geschüttelt, bis die Lösung völlig farblos war. Sie wurde mit Wasser verdünnt, mit H_2S entzinnt und im Vakuum eingedampft. Das entstandene kristallisierte Hydrochlorid war in Wasser ziemlich leicht löslich; man schied deshalb das Perchlorat ab: 1,65 g farblose rechtwinklige Tafeln. Ausbeute: 85%.

Man löste sie zur Analyse aus heißem, mit $HClO_4$ schwach angesäuertem Wasser um.

Verlust bei 100°, 15 mm: 9,4%. Ber. für 3 Mol H_2O: 9,3%

Analyse:

105,3 mg gaben 163,7 mg CO_2 und 44,3 mg H_2O
4,912 mg gaben 7,615 mg CO_2 und 2,070 mg H_2O

$C_{21}H_{25}O_8N_2S$, $HClO_4 + H_2O$ (597,5)

Ber.:	C	42,21		H	4,69
Gef.:	C	42,28	42,4	H	4,68 4,71 (M)

Drehung in Wasser in 1-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0{,}02^0 \times 100}{0{,}7037 \times d} = \frac{+2{,}8^0/d}{}$$

Die Substanz verlor bei 125° und 15 mm über P_2O_5 unter schwacher Gelbfärbung ein Mol H_2O. Das Gewicht dieses so getrockneten Perchlorats blieb konstant, auch wenn die Temperatur auf 150° erhöht und mehrere Stunden gehalten wurde.

In wäßriger Lösung zersetzte sich die Substanz unter Blaufärbung, in alkalischer unter Braunfärbung.

VII. CrO_3-Oxydationsversuche des Aminohydrochinonperchlorates aus Brucinsulfonsäure III.

0,72 g wasserfreies Perchlorat wurden in 20 ccm 3, 6-n-Schwefelsäure gelöst und mit 4,3 ccm 20%iger Chromsäure (20 Äquiv.)

auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Das Oxydationsmittel war nach etwa einstündigem Erhitzen verbraucht. Nach Zusatz von überschüssigem Baryt und Ammoniak saugte man das $BaSO_4$ und $Cr(OH)_3$ ab, dampfte die Lösung im Vakuum ein, prüfte auf Abwesenheit von Ammoniak und fällte das überschüssige Barium mit Schwefelsäure genau aus. Aus der eingeengten Lösung konnten keine Kristalle gewonnen werden.

0,5 g wasserfreies Perchlorat löste man in 35 ccm 1, 8-n-Schwefelsäure und ließ es nach Zusatz von 2,8 ccm 6-n-Chromsäure (19 Äquiv.) über Nacht stehen. Es wurde dann bis zur sichtbaren CO_2-Entwicklung auf dem Wasserbade schwach erwärmt, wiederum bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde stehengelassen und nochmals eine Stunde auf ungefähr 50° gehalten; danach konnte der Verbrauch des Oxydationsmittels mit Jodstärkepapier nachgewiesen werden. Die Lösung behandelte man wie sonst weiter; es wurden jedoch auch hier keine organischen Kristalle erhalten.

VIII. Oxydation der Brucinsulfonsäure IV mit Chromsäure.

1,185 g wasserfreie Brucinsulfonsäure IV (1/400 Mol) wurden in 36 ccm 3, 6-n-Schwefelsäure mit 11,5 cm 20%iger Chromsäure versetzt und mehrere Stunden auf 85° gehalten. Man ließ die Lösung über Nacht stehen und erhitzte nochmals auf dem Wasserbade bis zum Verbrauch des Oxydationsmittels. Nach Zusatz von weiteren 2,7 ccm 6-n-Chromsäure wurde die Lösung noch vier Stunden auf 90° gehalten, dann aber die Oxydation abgebrochen und die Lösung wie sonst weiter mit Ammoniak und Baryt aufgearbeitet. Man isolierte 380 mg farblose Tafeln (40% der Theorie), die ähnlich dem Ausgangsmaterial aussahen, sich jedoch von diesem schon durch eine negative Brucinreaktion unterschieden. Zur Analyse wurden sie aus 20 Teilen Wasser umkristallisiert.

Verlust bei 95°, 15 mm: 15,5%
Ber. für 4 Mol H_2O: 15,7%

Analyse:

100,8 mg gaben 185,8 mg CO_2 u. 48,5 mg H_2O

$C_{16}H_{20}O_7N_2S$ (384) Ber.: C 50,00 H 5,21 S 8,33
Gef.: C 50,27 H 5,4 S 8,28 (M)

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}17^0 \times 200}{1{,}121 \times d} = \frac{-193{,}2^0}{d}$$

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2{,}73^0 \times 200}{2{,}274 \times d} = \frac{-240^0/d}{}$$

IX. Katalytische Hydrierung der C_{16}-Sulfonsäure II.

0,457 g wasserfreie Substanz nahmen in 50 ccm Wasser gelöst mit 60 mg Platinoxyd in sechs Stunden 52 statt 54 ccm (4 H-Äquivalente) auf. Die Hydrierung verlief glatt und gleichmäßig bei Zimmertemperatur und kam nach dieser Wasserstoffaufnahme zum fast plötzlichen Stillstand. Auch nachdem man neuen Katalysator hinzugegeben hatte, war kein Wasserstoffverbrauch mehr zu konstatieren. Durch Schütteln mit Kohle und mehrmaliges Filtrieren wurde der Katalysator abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Daraus schieden sich 0,22 g einheitliche prismatische Säulen ab, die aus 14,5 ccm Wasser von 100° (70 Teilen) umgelöst wurden. Die isolierte Säure unterschied sich durch die Kristallform, Löslichkeit in Wasser, durch den Kristallwassergehalt und durch ihre spezifische Drehung vom Ausgangsmaterial. Die hydrierte Substanz zeigte auch nicht mehr die Baeyersche Probe mit Permanganat.

Verlust bei 15 mm, 95° (u. 125°): 3,9%; 4,1%
Ber. für 1 H_2O: 4,4%

Analyse:
110,6 mg gaben 199,9 mg CO_2 und 61,3 mg H_2O
$C_{16}H_{24}O_7N_2S$ (388) Ber.: C 49,48; H 6,19; S 8,26
Gef.: C 49,29; 49,89 H 6,20; 6,1 (M) S 8,26 (M)

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}20^0 \times 200}{0{,}6853 \times d} = \frac{-58{,}4^0/d}{}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}36^0 \times 200}{1{,}15 \times d} = \frac{-62{,}6^0/d}{}$$

X. Katalytische Hydrierung der C_{16}-Sulfonsäure IV.

0,303 g wasserfreie C_{16}-Sulfonsäure IV nahmen in 40 ccm Wasser gelöst nach Zusatz von 58 mg Platinoxyd in drei Stunden bei Zimmertemperatur genau 4 H-Äquivalente auf. Die Reaktion

verlief sehr glatt und gleichmäßig schnell und kam danach zum Stillstand. Auch mit neuem Katalysator war kein Wasserstoffverbrauch mehr festzustellen. Die Lösung wurde durch Schütteln mit Tierkohle vom Katalysator befreit und dann im Vakuum eingedampft. Man isolierte Prismen (0,16 g), die zur Analyse aus 70 Teilen Wasser von 100° umgelöst wurden.

Verlust bei 100° 15 mm: 4,7%
Ber. für 1 Mol H_2O: 4,4%

Analyse:

105,2 mg gaben 189,8 mg CO_2 und 59,3 mg H_2O
$C_{16}H_{24}O_7N_2S$ (388) Ber.: C 49,48% H 6,19%
Gef.: C 49,21% H 6,31%

Drehung in Wasser im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}19^\circ \times 200}{0{,}673 \times d} = \frac{-56{,}8^\circ/d}{}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}18^\circ \times 200}{0{,}635 \times d} = \frac{-56{,}7^\circ/d}{}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}20^\circ \times 200}{0{,}6848 \times d} = \frac{-59{,}4^\circ/d}{}$$

XI. Die Hydrierung der Strychninsulfonsäure II.

0,553 g lufttrockene Strychninsulfonsäure II wurden in 170 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 63,3 mg Platinoxyd hydriert. Nach einstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur hatte die Substanz 6,4 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach zweistündigem Hydrieren bei etwa 50° und anschließend zweistündigem Schütteln bei Zimmertemperatur waren 25,6 ccm Wasserstoff verbraucht. Es wurde noch eine Stunde in der Wärme und weiter eineinhalbe Stunden ohne zu erhitzen geschüttelt und eine Aufnahme von 31,6 ccm Wasserstoff festgestellt. Mit neuem Katalysator nahm die Substanz in zwei Stunden noch 6 ccm auf. Die Hydrierung wurde abgebrochen; im ganzen waren ¼ mehr als für zwei H-Äquivalente berechnet aufgenommen. Aus der Lösung wurden 110 mg zugespitzte Prismen isoliert, die ähnlich dem Ausgangsmaterial aussahen.

Verlust bei 100°, 15 mm: 3,3%; 2,4%
Ber. für 1 Mol H_2O: 4,1%
Analyse:

4,908 mg gaben 10,895 mg CO_2 und 2,530 mg H_2O
$C_{21}H_{24}O_5N_2S$ (416) Ber.: C 60,59% H 5,77%
Gef.: C 60,54% H 5,72% (M)

Drehung in n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}477^\circ \times 200}{2{,}035 \times d} = \frac{-46{,}9/d}{}$$

nach dem Umkristallisieren:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}76^\circ \times 200}{2{,}191 \times d} = \frac{-68{,}7^\circ/d}{}$$

XII. Die Hydrierung der Brucinsulfonsäure II.

0,474 g wasserfreie Brucinsulfonsäure II (1/1000 Mol) suspendierte man in 170 ccm Wasser und erwärmte nach Zusatz von 59 mg Platinoxyd bis zur Lösung der Säure. Bei gleicher Temperatur wurde zwei Stunden in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt und weitere zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Danach konnte man den Verbrauch von 24 ccm H_2 = 1 Mol feststellen. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Tierkohle schwach erwärmt und im Vakuum eingedampft. Es schieden sich 0,31 g Kristalle ab, die sich als Nadeln deutlich von den Tafeln des Ausgangsmaterials unterschieden.

Verlust bei 120°, 15 mm: 13,7%; 13,2%
Ber. für 4 Mol H_2O: 13,1%

Analyse:
104,3 mg gaben 221,2 mg CO_2 u. 54,8 mg H_2O
$C_{23}H_{28}O_7N_2S$ (476) Ber.: C 57,98% H 5,88%
Gef.: C 57,77%; 58,01 H 5,88%; 5,82 (M)

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1{,}12^\circ \times 200}{1{,}643 \times d} = \frac{+136{,}3^\circ/d}{}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1{,}33^\circ \times 200}{2{,}002 \times d} = \frac{+133^\circ/d}{}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1{,}74^\circ \times 200}{2{,}381 \times d} = \frac{+146{,}2^\circ/d}{}$$

XIII. Die Oxydation der hydrierten Brucinsulfonsäure II mit Chromsäure.

1,77 g wasserfreie hydrierte Brucinsulfonsäure II wurden in 50 ccm 3, 6-n-H_2SO_4 mit 16,7 ccm 6-n-Chromsäure auf etwa 50° erhitzt. Nach einer Stunde war das Oxydationsmittel verbraucht. Man gab weitere 1,8 ccm der 20%igen Chromsäure hinzu und nachdem nach eineinhalb Stunden mit Jodstärke die Chromsäure nicht mehr nachweisbar war, setzte man abermals 1,8 ccm = 3 (OH) des Oxydationsmittels hinzu und hielt die Temperatur weiter auf 50°. Die Chromsäure war erst nach vier Stunden verbraucht. Insgesamt wurde mit 20,3 ccm der CrO_3-Lösung, 34 Äquiv., oxydiert. Man dampfte die schwach schwefelsaure Lösung nach vorangehender üblicher Aufarbeitung ein und gewann daraus 16 mg derbe, zugespitzte Prismen, die zur Analyse aus Wasser umkristallisiert wurden. Diese Kristalle erhielt man auch, als man bei einem zweiten Versuch 1,31 g hydrierte Brucinsulfonsäure II in derselben Weise mit 31 (OH) oxydierte.

Verlust bei 120° im H.V.: 14,5%
Ber. für 3½ Mol H_2O: 14,0%

Analyse:
4,609 mg gaben 8,070 mg CO_2 u. 2,440 mg H_2O

$C_{16}H_{22}O_7N_2S \cdot H_2O$ (404)	Ber.:	C 47,52%	H 5,93%	
	Gef.:	C 47,76%	H 5,93%	(M)
$C_{16}H_{22}O_8N_2S$ (402)	Ber.:	C 47,76%	H 5,49%	

Die Drehung in Wasser ist wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz ungenau:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}06^0 \times 100}{0{,}1033 \times d} = \frac{-58{,}8^0/d}{}$$

XIV. Die Hydrierung der Brucinsulfonsäure III.

1 M.M. Brucinsulfonsäure III wurde in 180 ccm Wasser mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Die Säure nahm äußerst schwer in etwa 24stündigem Schütteln abwechselnd bei Lösungstemperatur (50—60°) und bei 20° statt 24 ccm Wasserstoff 32 ccm auf. Während der Zeit wurde viermal (je 50 mg) neuer Katalysator hinzugefügt. Aus der Lösung kamen nach dem Eindampfen im Vakuum 0,34 g sechsseitige Prismen, die sich durch ihre stark veränderte spezifische Drehung vom Ausgangsmaterial

unterschieden. Zur Analyse wurden sie aus 70 Teilen Wasser von 100° umgelöst.

Verlust bei 100°, 15 mm: 13%
Ber. für 4 Mol H_2O: 13,1%

Analyse:
101,8 mg gaben 216,9 mg CO_2 u. 52,5 mg H_2O
4,868 mg gaben 10,405 mg CO_2 u. 2,660 mg H_2O
$C_{23}H_{28}O_7N_2S$ (476) Ber.: C 57,98% H 5,88%
Gef.: C 58,11%; 58,28 H 5,77%; 6,14 (M)

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}96^\circ \times 200}{2{,}17 \times d} = +88{,}5^\circ/d$$

XV. Die Hydrierung der Brucinsulfonsäure IV.

0,57 g wasserfreie Brucinsulfonsäure IV nahmen in 60 ccm Wasser aufgeschlämmt mit 64 mg Platinoxyd bei 20° in fünf Stunden 57 ccm statt 58 ccm (für 4 H berechnet) Wasserstoff auf. Aus der vom Platin abfiltrierten und im Vakuum eingeengten Lösung gewann man 0,37 g Nadeln.

Bei einem zweiten Versuch nahmen 154,4 mg in 15 ccm Wasser mit 83,7 mg Platinoxyd in zwei Stunden genau die für 4 H berechnete Menge 14,7 ccm auf, und die Reaktion kam damit zum Stillstand. Es wurden wie beim ersten Versuch Nadeln in etwa 65%iger Ausbeute isoliert, die man zur Analyse aus Wasser umkristallisierte.

Verlust bei 100° (120°) und 15 mm: 8,3%; 7,5%
Ber. für 2 Mol H_2O: 8,5%

Analyse:
4,391 mg gaben 9,195 mg CO_2 u. 2,510 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_7N_2S$ (388) Ber.: C 57,74% H 6,28%
Gef.: C 57,51% H 6,26% (M)

Drehung in Wasser im dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}36^\circ \times 100}{0{,}466 \times d} = +77{,}3^\circ/d$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}26^\circ \times 100}{0{,}363 \times d} = +71{,}6^\circ/d$$

XVI. Darstellung der C-Benzal-brucin-sulfonsäure II.

5,45 g Brucinsulfonsäure II wurden in 20 ccm n-Na(OH) und 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 2,5 g Benzaldehyd eineinhalb Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die alkalische Lösung schüttelte man mit Äther aus und fällte mit HCl in Gegenwart von Äther die Benzalverbindung. Sie wurde erst mit 200 ccm Wasser, danach mit 100 ccm Wasser ausgekocht, wieder mit Äther ausgeschüttelt, um sie von Benzaldehyd und Benzoesäure zu reinigen und dann zur Analyse zweimal aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. Es kamen tiefgelbe, rechtwinklig abgeschnittene Prismen bis Tafeln.

Verlust bei 95° und 15 mm: 6,6%
Ber. für 2 Mol H_2O: 6,0%

Analyse:
110,3 mg gaben 259,2 mg CO_2 und 51,1 mg H_2O
$C_{30}H_{30}O_7N_2S$ (562) Ber.: C 64,04% H 5,34%
Gef.: C 64,09% H 5,18%

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4{,}27^0 \times 200}{2{,}18 \times 1{,}01} = -386{,}5^0$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4{,}02^0 \times 200}{2{,}07 \times 1{,}01} = -384{,}6^0$$

XVII. Darstellung der Benzalverbindung aus Strychninsulfonsäure II.

0,002 Mol wurden in 4 ccm n-Na(OH) und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 0,5 g Benzaldehyd eineinhalb Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man versetzte mit 6 ccm n-HCl und 200 ccm heißem Wasser, kochte die ausgefallene und abgesaugte Benzalverbindung dreimal mit je 150 ccm Wasser aus und kristallisierte zur Analyse die schwach gelbe, in Wasser äußerst schwer lösliche Substanz mehrmals aus 50%igem Alkohol um. Sie kristallisierte sternförmig angeordnet, in Prismen oder in trapezähnlichen Tafeln.

Verlust bei 95°, 15 mm: 9,8%; 9,8%
Ber. für 3 Mol H_2O: 9,7%

Analyse:
115,2 mg gaben 283,1 mg CO_2 und 54,1 mg H_2O
$C_{28}H_{26}O_5N_2S$ (502) Ber.: C 66,98% H 5,18%
Gef.: C 67,02% H 5,25%

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4{,}19^0 \times 200}{1{,}89 \times 1{,}01} = -439^0$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4{,}12^0 \times 200}{1{,}846 \times 1{,}01} = -441^0$$

XVIII. Versuche zur Darstellung der Benzalverbindung aus Brucinsulfonsäure III.

0,5 g Brucinsulfonsäure III wurden in 2 ccm n-Na(OH) und 5 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,3 g Benzaldehyd zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man dampfte die Lösung im Vakuum ein, versetzte mit 3 ccm n-HCl und 50 ccm heißem Wasser und ließ die Lösung zur Kristallisation über Nacht stehen. Die abgeschiedenen Kristalle, gelbe Nadeln, wurden abgeschlämmt, umgefällt und aus Wasser umkristallisiert, waren aber, wie aus den Analysenwerten ersichtlich, nicht rein.

Verlust bei 100° im H.V.: 9,7%
Ber. für 3½ Mol H_2O: 10,1%

Analyse:
4,547 mg gaben 10,935 mg CO_2 u. 2,310 mg H_2O
$C_{30}H_{30}O_7N_2S$ (562) Ber.: C 64,04% H 5,34%
Gef.: C 65,59% H 5,66% (M)

Drehung in n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}76^0 \times 200}{1{,}464 \times d} = +103^0\ d$$

0,5 g Brucinsulfonsäure III kochte man in 2 ccm n-Na(OH) und 5 ccm Alkohol mit 0,3 g Benzaldehyd eineinhalb Stunden am Rückflußkühler. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Benzalverbindung in Gegenwart von Äther mit HCl durch Reiben und Umrühren gefällt, die Kristalle nochmals zur Reinigung umgefällt und aus Wasser umkristallisiert. Die gelben Nadeln waren jedoch nicht rein.

Verlust bei 100° im H.V.: 10,2%
Ber. für 3½ Mol H_2O: 10,1%

Analyse:

4,550 mg gaben 11,010 mg CO_2 u. 2,350 mg H_2O
$C_{30}H_{30}O_7N_2S$ (562) Ber.: C 64,04% H 5,34%
Gef.: C 66,00% H 5,78% (M)

Drehung in n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}85^0 \times 200}{1{,}417 \times d} = +117^0/d$$

XIX. Darstellung der C-Benzyl-brucin-sulfonsäure II.

0,5 g Benzalverbindung wurden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und bei 0° mit Natriumamalgam geschüttelt, bis die Lösung farblos war. Die entstandene Benzylverbindung fiel durch Zusatz von HCl als Gallerte aus. Sie wurde kristallin erhalten, als man sie in n-Na(OH) löste, Alkohol zusetzte, die Lösung auf dem Wasserbade erhitzte und mit HCl kongosauer machte. Beim langsamen Abkühlen kam dann die Benzylverbindung in farblosen Tafeln. Ausbeute: 80% der Theorie.

Verlust bei 95°, 15 mm: 6,6%
Ber. für 2 Mol H_2O: 6,1%

Analyse:

111,7 mg gaben 262,6 mg CO_2 u. 58,5 mg H_2O
$C_{30}H_{32}O_7N_2S$ (564) Ber.: C 63,83% H 5,64%
Gef.: C 63,96% H 5,86%

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}48^0 \times 200}{2{,}62 \times 1{,}01} = -112^0$$

Drehung anderer, lufttrockener Substanzen:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-106{,}2^0}{7{,}0} \text{ und } \frac{-105{,}7^0}{7{,}0} \text{ (bei } 6{,}6\%\ H_2O)$$
$$-113{,}2^0 \qquad -112{,}7^0$$

XX. Darstellung der C-Benzyl-strychnin-sulfonsäure II.

0,5 g Benzalderivat wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit Natriumamalgam (3—4 Äquivalente) bei 0° reduziert. Man fällte die Benzylverbindung aus der nun farblosen Lösung mit

Salzsäure, verdünnte das Ganze mit Wasser und erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis sich aus dem schleimigen Produkt derbe, zugespitzte Prismen gebildet hatten. Ausbeute: 0,38 g (80% der Theorie).

Verlust bei 95°, 15 mm: 7,7%
Ber. für 2½ Mol H_2O: 8,2%

Analyse:

117,7 mg gaben 287,6 mg CO_2 u. 61,0 mg H_2O
$C_{28}H_{28}O_5N_2S$ (504) Ber.: C 66,66% H 5,56%
Gef.: C 66,64% H 5,80%

Drehung in 2 Mol n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}44^0 \times 200}{2{,}32 \times 1{,}01} = \underline{-123{,}3^0}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}40^0 \times 200}{2{,}27 \times 1{,}01} = \underline{-122{,}1^0}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}46^0 \times 200}{2{,}36 \times 1{,}01} = \underline{-122{,}5^0}$$

XXI. Oxydation der C-Benzal-brucin-sulfonsäure II mit Chromsäure.

1,77 g lufttrockene Substanz wurden in 35 ccm 50%iger Essigsäure und 3,8 ccm konz. Schwefelsäure aufgeschlämmt und nach Zusatz von 10 ccm 6-n-Chromsäure auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis das Oxydationsmittel verbraucht war. Man gab weitere 7 ccm der 20%igen Chromsäure hinzu, hielt die Temperatur etwa drei Stunden auf ungefähr 60°, bis mit Jodstärkepapier die Chromsäure nicht mehr nachzuweisen war. Im ganzen wurden 17 ccm hinzugesetzt, die Benzalverbindung also mit 34,5 Äquiv. oxydiert. Man vertrieb die Essigsäure durch mehrmaliges Eindampfen im Vakuum und behandelte danach die Lösung wie früher angegeben ist. Beim Einengen der schwach schwefelsauren Lösung schied sich eine Gallerte ab, aus der sich keine Kristalle isolieren ließen. Durch mehrmaliges Umfällen wurde die darin vermutete Säure gereinigt und ein weißes Pulver erhalten, als man das schleimige Produkt auf dem Wasserbade mit Essigester kurze Zeit kochte.

Verlust bei 100° im H.V.: 9,9%
Ber. für 2½ Mol H_2O: 9,6%

Analyse:

5,417 mg gaben 11,510 mg CO_2 u. 2,520 mg H_2O
$C_{23}H_{24}O_7N_2S$ (472) Ber.: C 58,47% H 5,08%
Gef.: C 57,97% H 5,21% (M)

Drehung in n/10-Na(OH) im ½-dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4{,}66^0 \times 200}{1{,}806 \times 1{,}01} = \frac{-527^0}{}$$

XXII. Oxydationsversuch der C-Benzyl-brucin-sulfonsäure II mit Chromsäure.

1,5 g wurden in 30 ccm 3, 6-n-Schwefelsäure aufgeschlämmt und nach Zusatz von 8,5 ccm 6-n-Chromsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich dabei orangerotes Chinon ab, das aber wieder in Lösung ging. Nach einhalbstündigem Erwärmen war das Oxydationsmittel nicht mehr nachweisbar. Man gab noch 7 ccm 20%iger Chromsäure hinzu, die auch nach dreistündigem Erwärmen nicht verbraucht waren. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde dann nochmals drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Chromsäure war noch immer nachweisbar. Nun wurde die Oxydation abgebrochen und die Lösung wie sonst weiter behandelt. Es konnten aus dem gewonnenen Harz organische Nadeln isoliert werden, die jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten.

XXIII. Verhalten von Brucinsulfonsäure III und II gegen Permanganat.

Während die Strychninsulfonsäure II von $KMnO_4$ leicht angegriffen wurde, zeigte ein Versuch, bei dem man 1/1000 Mol Br.S.S. III in 10 ccm n/10-Na(OH) mit $KMnO_4$ oxydierte, daß diese Reaktion ziemlich langsam verlief. Mit 0,21 g $KMnO_4$ = 4 (OH) schüttelte man die Lösung etwa eine Stunde bei 0°, ohne daß das Oxydationsmittel verbraucht war. Auch bei Zimmertemperatur verlief die Oxydation verhältnismäßig träge. Es wurden bei 20° noch 6 (OH) in Portionen von je 2 (OH) hinzugegeben, wovon die letzte erst in zwanzig Minuten verbraucht war. Man

fällte das $MnO_2 \cdot H_2O$ mit 1 ccm n-HCl aus und dampfte die kongosauer gemachte Lösung im Vakuum ein. Aus dieser konnten noch 0,1 g des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden.

Bei einem Versuch 1/200 Mol Br.S.S. II ($[\alpha] = 25^0$ statt 29^0) in 10 ccm n/10-Na(OH) mit 12 Äquiv. $KMnO_4$ bei 0^0 zu oxydieren, wurde Br.S.S. III (9%) isoliert, die entweder in dem zur Oxydation verwendeten Material schon als Verunreinigung vorhanden und wegen der größeren Beständigkeit gegen Permanganat erhalten geblieben war oder aber in der alkalischen Lösung entstanden sein konnte. Man untersuchte, ob sich die spezifische Drehung der Br.S.S. II bei längerem Stehen in alkalischer Lösung und in Gegenwart von gefälltem Braunstein in Richtung der Drehung der Br.S.S. III verändert, was aber anscheinend nicht der Fall war. Daß die Br.S.S. III als Verunreinigung, etwa neben Br.S.S. IV im Ausgangsmaterial vorhanden war, läßt sich wegen der schwierigen Trennung der in Wasser gleich schwer löslichen Br.S.S. II und III schlecht beweisen. Jedoch erschien eine Verunreinigung in diesen Mengen nach der Untersuchung der oxydierten Substanz unwahrscheinlich. Das Auftreten der Br.S.S. III wäre erklärlich, wenn man annimmt, daß die Br.S.S. II aus Mischkristallen von III und IV *) besteht und somit die Br.S.S. III aus der wäßrigen Lösung überhaupt nicht abzutrennen ist.

Man kann jedenfalls aus einem Gemenge von Br.S.S. II und III, wie es bei der Isolierung aus dem Gemisch der vier Brucinsulfonsäuren meist vorliegt und aus dem schwer reine Br.S.S. III zu erhalten ist, durch eine $KMnO_4$-Oxydation mit etwa 5 Äquiv. die Br.S.S. II entfernen.

*) Die Annahme, daß die sog. Br. S.S. II aus III u. IV besteht, hat sich später als richtig erwiesen; vgl. B. 67, 1082 (1934).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Leuchs, spreche ich auch hier für die wertvollen Ratschläge und für das anregende Interesse bei der Ausführung der Arbeit meinen ergebenen Dank aus.

Lebenslauf.

Am 30. März 1909 wurde ich, Alfred Dornow, als Sohn des Rentiers Adolf Dornow in Dahme (Mark) geboren. Ich besuchte dort die Privatschule und anschließend die höhere Landwirtschaftsschule, die ich Ostern 1924 mit der Obersekundareife verließ. Ostern 1927 bestand ich die Abiturientenprüfung an der Körner-Oberrealschule in Berlin-Köpenick.

Mit dem Wintersemester 1927/28 begann ich in Berlin das Studium der Naturwissenschaften und widmete mich, nachdem ich ein Semester in Heidelberg studiert hatte, vom Wintersemester 1928/29 an hauptsächlich der Chemie. Im April 1930 wurde ich Famulus im I. Chemischen Institut der Universität und nach bestandenem ersten chemischen Verbandsexamen Hilfsassistent. Im April 1932 legte ich die zweite Verbandsprüfung ab und begann im Sommersemester mit der chemischen Doktorarbeit unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Leuchs, die ich im November 1933 abschließen konnte.